CARBONYL UND DOPPELBINDUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

ERNST STRUNCK

AUS SCHAERBEEK BEI BRÜSSEL.

HALLE a. S.

HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.

1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546028_0155

MEINEM LIEBEN VATER.

Inhaltsübersicht.

Seite

I. Theoretischer Teil 7

II. Experimenteller Teil:

1. Phenyl $\beta\gamma$-crotonsäureester und Natriummalonester 15
2. Versuche zur Darstellung der β-Benzylglutarsäure 36
3. Phenyl $\beta\gamma$-crotonsaures Natrium und Natriummalonester 48
4. Piperinsäureester und Natriummalonester . 48
5. Anlagerung von Natriummalonester an $\alpha\beta$-Hydropiperinsäureäthylester 52
6. $\beta\gamma$-Hydropiperinsäureäthylester und Natriummalonester 54
7. Chinolylakrylsäuremethylester und Natriummalonester 57
8. Phenylparaconsäureäthylester und Natriummalonester 57
9. Allylaceton und Natriummalonester . . . 59
10. Trimethylaethylen und Natriummalonester . 61
11. Amylen „ „ . 62
12. Anethol „ „ . 62
13. Styrol „ „ . 63
14. Carven „ „ . 64
15. Cineol „ „ . 65
16. Carvon „ „ . 67

Vorliegende Arbeit habe ich im Laboratorium des Herrn Geheimen Regierungsrates Prof. Dr. Volhard auf Veranlassung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt und im Februar 1905 abgeschlossen.

Auch an dieser Stelle sage ich Herrn Prof. Vorländer für seine anregende und liebenswürdige Unterstützung meinen herzlichsten Dank.

I. Theoretischer Teil.

Ungesättigte organische Verbindungen, deren Kohlenstoffdoppelbindung einer Carbonylgruppe benachbart ist, nehmen erfahrungsgemäss gewisse Agentien, wie Wasserstoff, Ammoniak und Natriummalonester an der Kohlenstoffdoppelbindung auf. Ein weit geringeres Additionsvermögen als carbonylhaltige Substanzen zeigen die entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe, aus deren Verhalten sich ergiebt, dass die Anwesenheit des Carbonyls einen fördernden Einfluss auf die Anlagerungsfähigkeit der betreffenden Verbindungen ausübt. Wie ich gefunden habe, wirkt Natriummalonester zum Beispiel auf Trimethyläthylen, Amylen, Styrol, Carven und Anethol nicht ein, während die entsprechenden carbonylhaltigen Säureester und Ketone an der Kohlenstoffdoppelbindung reagieren.

Durch Vergleich der Gruppen

$$C = C - C = C$$
$$C = C - C = N$$
$$C = C - C = O$$

hat Vorländer vor längerer Zeit[1]) ermittelt, dass die Carbonylwirkung nicht den später sogenannten „conjugierten Doppelbindungen", sondern dem ungesättigten Sauerstoff zuzuschreiben ist. Es entstand nun die Frage, wie sich $\beta\gamma$- und $\gamma\delta$- ungesättigte Verbindungen verhalten würden. Da früher nur wenige Versuche in dieser Richtung ange-

1) Vorländer, Liebigs Annalen 294, 300 und 320, 66.

stellt worden waren, so habe ich einige $\beta\gamma$ ungesättigte Säureester und Ketone auf ihr Verhalten gegen Natriummalonester geprüft. Aus Allylaceton bildete sich kein Additionsprodukt; dagegen erhielt ich aus Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäureester einen an der Kohlenstoffdoppelbindung gesättigten Säureester und daraus durch Verseifung und Kohlendioxydabspaltung eine gesättigte zweibasische Säure. Dieser Anlagerung geht jedoch sehr wahrscheinlich eine Verschiebung der Doppelbindung von der $\beta\gamma$- in die $\alpha\beta$-Stellung des Phenylcrotonsäureesters voraus, so dass die neuen Verbindungen folgende Constitution haben würden:

$C_6H_5 \cdot CH = CH - CH_2 - COOR$

$\beta\gamma$-Ester

$\downarrow$

$C_6H_5 \cdot CH_2 - CH = CH - COOR$

$\alpha\beta$-Ester

$\downarrow$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2 \cdot COOR$

$|$

$CH(COOR)_2$

$\downarrow$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH - CH_2 \cdot COOH$

$|$

$CH \cdot (COOH)_2$

$\downarrow$

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot CH_2\,COOH$

$|$

$CH_2\,COOH.$

Diese gesättigte zweibasische Säure hat die Struktur einer β-Benzylglutarsäure. Ausserdem könnten noch folgende Formeln in Betracht gezogen werden:

$C_6H_5 - CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH$

$|$

$CH_2\,COOH$

$\downarrow$

Phenyladipinsäure und

$$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH - COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad CH_2\,COOH$$

Phenäthylbernsteinsäure.

Die Formel als Phenäthylbernsteinsäure ist sehr unwahrscheinlich, denn selbst wenn man annimmt, dass in der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure die Kohlenstoffdoppelbindung verschoben wird, so müsste erfahrungsgemäss der Wasserstoff an das α- und der Malonsäurerest an das β-Kohlenstoffatom treten und somit β-Benzylglutarsäure entstehen. In der That zeigt die von Fittig[1]) bereits dargestellte Phenäthylbernsteinsäure ganz andere Eigenschaften, als die von mir erhaltene Dikarbonsäure, so dass nur die Möglichkeit der Bildung von Phenyladipinsäure oder β-Benzylglutarsäure bestehen bleibt.

Um einen Aufschluss über die Konstitution der neuen Säure zu gewinnen, versuchte ich zunächst, sie durch Einwirkung von Kaliumpermanganat in der Kälte zu oxydieren. Durch Einführung einer Nitrogruppe in den Benzolkern und darauf folgende Reduktion zur Amidogruppe war Sorge dafür getragen, dass der Phenylrest für Sauerstoff angreifbar wurde. In der Annahme, dass vollständige Oxydation des Benzolkerns eintritt, würde aus Phenyladipinsäure Bernsteinsäure und Oxalsäure entstehen,

$$C_6H_5 - CH \cdot CH_2\,CH_2\,COOH \longrightarrow COOH \cdot CH_2 \cdot CH_2\,COOH + COOH \cdot COOH$$
$$\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CH_2\,COOH$$

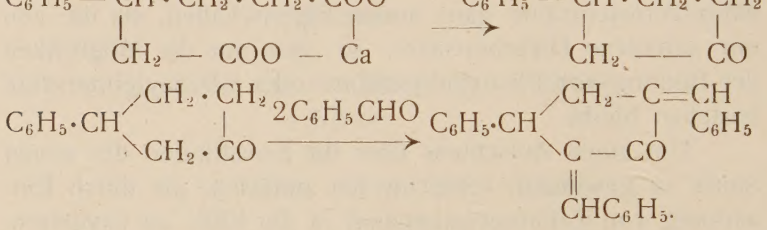
während β-Benzylglutarsäure Tricarballylsäure erwarten lässt.

$$C_6H_5 - CH_2 \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow COOH \cdot CH \cdot CH_2 \cdot COOH$$
$$\qquad\qquad\quad |\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad CH_2\,COOH\qquad\qquad\qquad CH_2\,COOH.$$

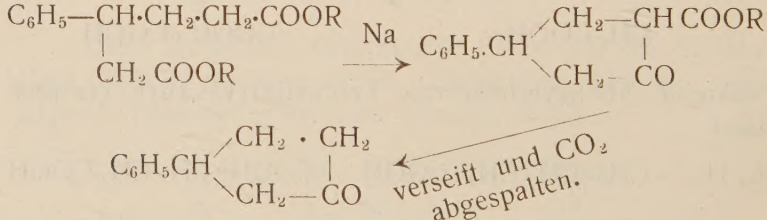
1) Fittig, Liebigs Annalen 306, 257

Es liess sich jedoch weder Bernsteinsäure noch Tricarballylsäure nachweisen, und auch ein zweiter Oxydationsversuch mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure lieferte nur Kohlensäure und Benzoësäure.

Auf diesem Wege war also ein Konstitutionsnachweis nicht zu erbringen, und ich versuchte nun aus den Eigenschaften der neuen Säure einen Schluss auf ihre Zusammensetzung zu ziehen. Es liess sich erwarten, dass bei Gegenwart von Phenyladipinsäure durch trockene Destillation ihres Calcium- oder Baryumsalzes Phenylcyclopentanon erhalten werden musste, zu dessen Nachweis eine Verbindung mit Benzaldehyd hätte dienen können.[1])



Nach einer von Dieckmann[2]) angegebenen Reaktion bestand eine zweite Möglichkeit, zum Phenylcyclopantanon zu gelangen. Dieckmann hat nämlich durch Kondensation von Adipinsäureester mit Natrium Ketopentamethylencarbonsäureester dargestellt, aus dem er durch Verseifen und Abspalten von Kohlensäure Ketopentamethylen gewann. Ganz ähnlich hätte die Reaktion bei der Plenyladipinsäure verlaufen müssen.



1) Vorländer und Hobohm, Ber. 29, 1837.
2) Dieckmann, Ber. 27 (1) 102.

Jedoch weder aus dem Calciumsalz noch aus dem Diäthylester der neuen Säure entstand das erwartete Phenylcyclopentanon, und somit ist die Bildung von Phenyladipinsäure aus Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure und Malonester unwahrscheinlich. Hierfür spricht auch das Verhalten der Säure gegen Acetylchlorid; es entsteht sehr leicht ein Anhydrid, was wohl bei einer β-Benzylglutarsäure, aber weniger gut bei einer Phenyladipinsäure möglich ist. Wie mir erst nach Abschluss dieser Arbeit bekannt wurde, hat J. Voigt [1]) bereits die β-Phenyladipinsäure dargestellt, welche jedoch wesentlich andere Eigenschaften besitzt, als die von mir erhaltene Dikarbonsäure.

Um letztere als β-Benzylglutarsäure, die bisher noch nicht bekannt ist, zu charakterisieren, versuchte ich auf einem anderen Wege eine Säure dieser Konstitution synthetisch zu gewinnen. Durch Anlagerung von Malonester an Phenyl-$\alpha\beta$-crotonester müsste β-Benzylglutarsäure entstehen, jedoch lag hier die Schwierigkeit vor, hinreichende Mengen $\alpha\beta$ ungesättigter Säure zu erhalten, da die von Fittig [2]) angegebene Darstellungsmethode nur sehr geringe Ausbeute giebt. Diesen Übelstand hoffte ich zu umgehen, indem ich nach den Vorschriften Doebner's [3]) zur Gewinnung der Sorbinsäure aus Crotonaldehyd und Malonsäure, Phenylacetaldehyd auf Malonsäuse bei Gegenwart von Pyridin einwirken liess.

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CHO + CH_2(COOH)_2 =$$
$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH = CH \cdot COOH + CO_2 + H_2O.$$

Hierbei zeigte sich jedoch, dass wahrscheinlich durch den Einfluss des angewandten Amins eine Verschiebung der Doppelbindung in die $\beta\gamma$-Stellung stattfindet, so dass zunächst eine Mischung von $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Säure entsteht, die man durch Kochen mit etwas Alkali und Wasser in $\beta\gamma$-Säure

1) J. Voigt, Inaug.-Diss. Leipzig 1902.
2) Fittig, Liebigs Annalen 283, 297.
3) Doebner, Ber. 33, 2140.

überführen kann. Um die störende Wirkung des Pyridins zu vermeiden, führte ich einen zweiten Versuch in Eisessiglösung aus, wobei es ebensowenig gelang, reine $\alpha\beta$-Säure zu isolieren.

Einen anderen Weg zur Darstellung der β-Benzylglutarsäure bot das Verfahren Knoevenagel's,[1]) der Malonester und Acetaldehyd mit Diäthylamin zu Äthylidenbismalonester kondensierte und hieraus durch Verseifung β-Methylglutarsäure gewann. Analog dieser Reaktion war aus Phenylacetaldehyd und Malonester die Bildung eines Tetrakarbonsäureesters vorauszusehen, der durch Verseifung und Abspaltung von Kohlensäure β-Benzylglutarsäure geben musste.

$$C_6H_5CH_2\cdot CHO + \begin{cases} C_2H_5\cdot COO\cdot CH_2\cdot COO\ C_2H_5 \\ C_2H_5\cdot COO\cdot CH_2\cdot COO\cdot C_2H_5 \end{cases} =$$

$$H_2O + \begin{array}{l} COO\,C_2H_2\cdot CH\cdot COO\,C_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ COO\,C_2H_5\cdot CH\cdot COO\,C_2H_5 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot COOH \\ | \\ CH\ CH_2\ C_6H_5 \\ | \\ CH_2\cdot COOH. \end{array}$$

In der That gelang es auf diese Art, wenn auch nur in ganz geringen Mengen, eine Säure zu isolieren, welche dieselbe Kristallform und denselben Schmelzpunkt zeigte, wie die durch Anlagerung erhaltene Säure. Auch die Anhydride beider Säuren zeigten gleiches Verhalten. Leider war jedoch die Ausbeute so schlecht, dass eine weitere Untersuchung und Identifizierung als β-Benzylglutarsäure sich als unmöglich erwies.

---

1) Knoevenagel, Ber. **31**, 2588. Ber. 27, 2345.

Grössere Mengen der gesuchten Substanz hoffte ich schliesslich zu erhalten, indem ich β-Benzoylglutarsäure, die von Fittig aus Tricarballylsäure und Benzoësäureanhydrid dargestellt worden ist,[1]) zu β-Benzylglutarsäure reduzierte. Emery[2]) giebt an, dass auch bei längerem Kochen von β-Benzoyltricarballylsäureester mit konzentrierter Salzsäure β-Benzoylglutarsäure entsteht, und da diese Methode anscheinend weniger Schwierigkeiten bot, so entschloss ich mich, zunächst den Vorschriften Emerys zu folgen. Es zeigte sich jedoch, dass wider Erwarten die Bildung des β-Benzoyltricarballylsäureesters aus Benzoylbernsteinsäureester und Bromessigester[3]) nicht glatt vor sich geht, oder dass bei der Destillation des Esters im Vakuum Zersetzung stattfindet. Durch Kochen mit Salzsäure erhielt ich nämlich in grösseren Mengen β-Benzoylpropionsäure, die entsteht, wenn Salzsäure längere Zeit in der Wärme auf Benzoylbernsteinsäureester einwirkt. Reduktionsversuche mit dem rohen Verseifungsprodukt aus β-Benzoyltricarballylsäureester führten daher nicht zu der gesuchten Säure, da ja die β-Benzoylglutarsäure nicht in reinem Zustande isoliert worden war. Letztere stellte ich dann auf die von Fittig angegebene Weise aus Thicarballylsäure und Benzoësäureanhydrid dar und benutzte sie zu Reduktionsversuchen mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure, die die erwartete β-Benzylglutarsäure ergeben sollten. Leider war auch diese Darstellungsmethode nicht von dem gewünschten Erfolg begleitet, sodass vorläufig ein sicheres Mittel zur Charakterisierung der neuen Dikarbonsäure fehlt. Erst nach der Darstellung grösserer Mengen β-Benzylglutarsäure wird es möglich sein, mit Bestimmtheit die Constitution der durch Anlagerung von Malonester an Phenyl-βγ-crotonester entstandenen Dikarbonsäure festzustellen. Aus meinen Versuchen kann ich jedoch schon jetzt mit einiger Sicherheit den

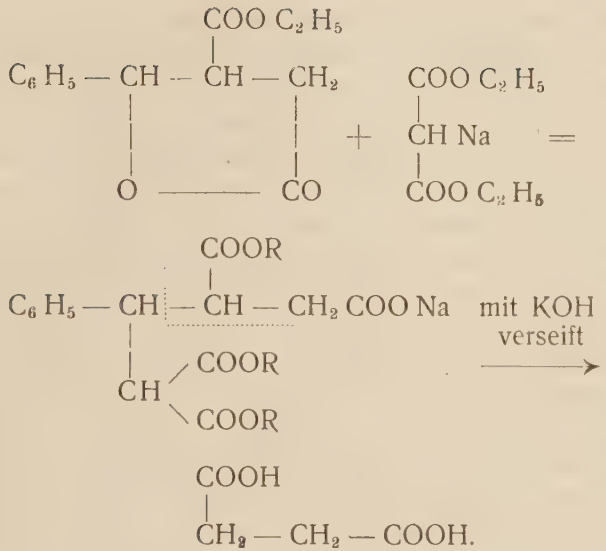
1) Fittig, Liebigs Annalen 314 S. 62.
2) Emery, J. f. prakt. Chemie, 53, 313.
3) Emery, l. c.

Schluss ziehen, dass in Wirklichkeit β-Benzylglutarsäure vorliegt.

Es war ferner interessant, das Verhalten anderer $\beta\gamma$-ungesättigter Säureester gegen Natriummalonester zu verfolgen. In vorliegender Arbeit hatte ich Gelegenheit, die Einwirkung von Malonester auf Piperinsäureester, der die Gruppe $C = C - C = C - C = O$ enthält, wie auch auf $\alpha\beta$- und $\beta\gamma$-Hydropiperinsäureäthylester zu beobachten. Es zeigte sich, dass in allen drei Fällen eine Reaktion vor sich geht, obwohl nur die $\alpha\beta$-Hydropiperinsäure ein Additionsprodukt in grösseren Mengen liefert. Aus den Versuchen mit Piperinsäureester und $\beta\gamma$-Hydropiperinsäureester konnte ein Teil der angewandten Säure unverändert zurückgewonnen werden, ein Zeichen, dass bei diesen Substanzen die Anlagerung sich nicht glatt vollzieht. Die Dikarbonsäure, die durch Einwirkung des Natriummalonesters auf $\beta\gamma$-Hydropiperinsäure erhalten wurde, zeigte annähernd denselben Schmelzpunkt, wie das aus $\alpha\beta$-Säure gewonnene Reaktionsprodukt. Leider verhinderte die geringe Ausbeute einen weiteren Vergleich beider Säuren, so dass auch in diesem Fall dahingestellt bleiben muss, ob bei der $\beta\gamma$-Säure eine wenn auch nur geringe Anlagerung des Malonesters unter Verschiebung der Doppelbindung eintritt.

Die Untersuchungen über die Anlagerungsfähigkeit des Malonesters dehnten sich ferner aus auf Chinolylakrylsäuremethylester, Cineol und Carvon, ohne dass es gelungen wäre, Additionsprodukte dieser Substanzen zu isolieren, obgleich sowohl Carvon als auch Chinolylakrylsäureester mit Natriummalonester reagieren.

Als ich Natriummalonester auf Phenylparaconsäureäthylester einwirken liess, zeigte sich, dass das Reaktionsprodukt anscheinend durch die zur Verseifung angewandte Kalilauge gespalten wird, denn es gelang mir, Bernsteinsäure nachzuweisen.



Experimenteller Teil.

1. Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäureester + Natriummalonester.

Darstellung des Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäureäthylesters.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure diente von der Firma A. F. Kahlbaum in Berlin käuflich bezogene Phenylparaconsäure.

Nach den Vorschriften von Erdmann und Fittig[1]) wurde letztere in kleinen Portionen zu je 15 g der Destillation bei gewöhnlichem Druck unterworfen, da die Destillation im Vakuum keine wesentlichen Vorteile ergab. Die rohe Phenylisocrotonsäure ging als gelbes, in der Vorlage

1) Fittig, Liebigs Annalen, 216, 100 und 256, 53.

sofort erstarrendes Öl über, und zwar wurden aus 200 g käuflicher Phenylparaconsäure 116 g rohe Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure erhalten, etwa 75% der Theorie. Zur Darstellung des Äthylesters löste ich die gewonnene rohe Säure in der fünffachen Menge (580 g) absoluten Alkohols und leitete in die Lösung unter Eiskühlung ein Gewichtsprozent (7 g) trockenen Chlorwasserstoffs ein. Das Reaktionsgemenge wurde dann 4 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf vom überschüssigen Alkohol auf $^2/_3$ seines Volumens eingedampft. Nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Zusatz von Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion wurde ausgeäthert und die ätherische Lösung mit geglühtem Natriumsulfat getrocknet. Bei der Vakuumdestillation des nach dem Entfernen des Äthers erhaltenen Rückstandes ging bei einer Aussentemperatur von 175—180° und einem Druck von ca. 13 mm ein schwach gelblich gefärbtes Öl über, das einen Siedepunkt von 155° zeigte. Auf die angegebene Weise erhielt ich aus 116 g Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure 99,5 g ihres Äthylesters, etwa 73,5% der Theorie. Zur Analyse wurde ein kleiner Teil des Esters nochmals im Vakuum fraktioniert.

1. 0,1872 g Substanz gaben 0,5134 g CO_2 und 0,1262 g H_2O.
2. 0,1698 g Substanz gaben 0,4664 g CO_2 und 0,1151 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_2$:	Gefunden: 1.	2.
C = 75,79%	74,80%	74,91%
H = 7,36%	7,54%	7,58%.

Um festzustellen, ob bei der Veresterung bedeutende Mengen Phenylisocrotonsäure unverändert geblieben waren, wurde die alkalische wässerige Lösung nach dem Ausäthern des Esters mit verdünnter Salzsäure angesäuert und wiederum mit Äther durchgeschüttelt. Auf diese Weise konnte nur eine geringe Menge Säure zurückgewonnen werden, die

nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff den Schmelzpunkt der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure (86°) zeigte.

Es ist noch zu bemerken, dass nach der Destillation des Esters jedesmal im Fraktionskolben geringe Mengen einer braunen harzigen Masse zurückblieben. Auch färbte sich der ursprünglich nur schwach gelbe Ester beim Aufbewahren dunkelbraun. Eine auffallende Erscheinung konnte ich beobachten, als ich das Verhalten des Esters gegen Eisenchlorid prüfte, denn seine farblose alkoholische Lösung wurde auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid allmählich dunkelbraun gefärbt. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein violettes Öl in Tröpfchen aus, dessen violette Färbung auf weiteren Zusatz von Wasser deutlich hervortrat. Man kann annehmen, dass dieser auffallenden Reaktion ein Übergang des Esters in seine tautomere Form zu Grunde liegt, da nicht zu erwarten ist, dass Eisenchlorid in der Lösung des Esters von der Konstitution $C_6H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 COO C_2H_5$ eine Färbung hervorruft.

Identifizierung des Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäureäthylesters.

4 g des erhaltenen Esters wurden zur Verseifung mit 10 ccm absoluten Alkohols und 14 g zehnprozentiger Kalilauge $1^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdampfen des Alkohols fiel auf Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der mit Wasser versetzten alkalischen Lösung ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und dem Abpressen auf dem Thonteller bei 85° schmolz.

Eine Äquivalentgewichtsbestimmung der Säure gab nachstehende Werte.

0,3184 g Substanz, in wässerigem Alkohol gelöst, verbrauchten zur Neutralisation 23,96 ccm Barytwasser vom Faktor 0,0818.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
162	162,5.

Zum weiteren Nachweis der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure stellte ich ihr Dibromid nach Fittig[1]) dar, nachdem zuvor mit der rohen Säure zur Orientierung ein diesbezüglicher Versuch angestellt worden war. Zu 0,5 g der in möglichst wenig trockenem Chloroform gelösten Säure wurden aus einer Bürette 8 ccm einer Bromlösung unter Eiskühlung zugesetzt, die auf 50 vol. trockenen Chloroforms 1 vol. Brom enthielt. Nach dem Abdunsten des überschüssigen Chloroforms im Exsiccator und dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff schmolz der Rückstand bei 129—131°. Genau wie eben angegeben, stellte ich auch aus 0,5 g der aus dem Ester durch Verseifung zurückgewonnenen Säure das Dibromid dar, das ebenfalls einen Schmelzpunkt von 129 - 131° zeigte, während nach Fittig der Schmelzpunkt der Phenyldibrombuttersäure bei 138° liegt.

Auf dieselbe Weise versuchte ich aus dem Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäureäthylester das Dibromid zu gewinnen, indem ich zu einer Lösung von 0,8 g Ester in 1 ccm Chloroform unter Eiskühlung die berechnete Menge (10,59 ccm) Brom in Chloroform zufliessen liess. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Exsiccator blieb eine bräunlich gefärbte, zähflüssige Masse zurück, die auch nach längerem Stehen nicht erstarrte.

Aus den angeführten Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass der Äthylester einer Säure von der Zusammensetzung der Phenylcrotonsäure erhalten wurde. Ob sich jedoch die Doppelbindung wirklich in $\beta\gamma$-Stellung befindet, ist schwer zu ermitteln, denn selbst in der Annahme, dass bei der Veresterung der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure eine Verschiebung der Doppelbindung in die $\alpha\beta$-Stellung vor sich geht, müsste doch nach Fittig[2]) bei der Verseifung des Esters durch Kochen mit Kalilauge sehr leicht eine Rückverschiebung in die $\beta\gamma$-Stellung erfolgen.

1) Fittig, Liebigs Annalen 216, 107.
2) Fittig, Liebigs Annalen 283, 297.

Darstellung des Phenylisocrotonsäuremethylesters.

$C_6 H_5 \cdot CH = CH \cdot CH_2 \cdot COO\,CH_3$.

20 g rohe Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure wurden mit der fünffachen Menge (100 g, über geglühtem Kaliumkarbonat getrockneten) Methylalkohol nach dem Einleiten von 1% (1,2 g) trockenen Chlorwasserstoffs so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt, bis eine kleine Probe der Lösung auf dem Uhrglase mit Sodalösung eine reichliche Abscheidung von Öltröpfchen gab. Die weitere Verarbeitung geschah nach den beim Äthylester gegebenen Vorschriften. Ausbeute: 17 g Ester, die im Vakuum bei 185° und ca. 20 mm Druck übergingen. Eine Analyse[1]) der durch nochmaliges Fraktionieren gereinigten Substanz ergab folgende Werte:[1])

0,2066 g Ester gaben 0,5634 g CO_2 und
0,1337 g H_2O.

Berechnet für $C_{11} H_{12} O_2$:	Gefunden:
C = 75,00%	C = 74,38%
H = 6,82%	H = 7,24%.

Gegen Eisenchlorid zeigte der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäuremethylester das gleiche Verhalten wie der Äthylester.

Anlagerung von Natriummalonester an Phenylisocrotonsäureäthylester.

2 g (1 mol) Natrium in Drahtform und 13,6 g (1 mol + 1 g) Malonester wurden in 70 ccm über Chlorcalcium getrockneten Benzols (ungefähr der fünffachen Menge des angewandten Malonesters) über Nacht unter Abschluss der Feuchtigkeit stehen gelassen. Zu den gebildeten weissen Natriummalonesternudeln setzte ich am Morgen 15 g (1 Mol) Phenylisocrotonester und liess das Reaktionsgemenge eine Stunde in der Kälte stehen, wobei es eine violette Farbe annahm. Ich möchte gleich hier die Bemerkung einflechten,

1) Analyse von D. Malherbe.

dass sämtliche folgenden Anlagerungsversuche unter den eben angegebenen Bedingungen angesetzt wurden. Nach $4^1/_2$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, immer unter Abschluss der Luftfeuchtigkeit, war aller Natriummalonester in Lösung gegangen, und das Gemenge hatte sich dunkelbraun gefärbt. Beim Erkalten schied sich eine breiartige Masse aus, in der Kristalle nicht zu erkennen waren. Um etwa unverändert gebliebenen Natriummalonester zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und hierauf die Benzolschicht abgehoben. Nach dem Trocknen mit geglühtem Kaliumkarbonat wurde das Benzol von einer schleimigen Masse abfiltriert, dann durch Abdestillieren entfernt und der erhaltene braunschwarze Rückstand im Vakuum fraktioniert. Bei 11 mm Druck gingen 3 Fraktionen über:

1. von 40—120°	8,5 g
2. von 120—185° }	11,6 g
3. oberhalb 185° }	
4. Rückstand: braunes Harz	7,8 g.

Die erste Fraktion wurde nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert und ergab:

1. Benzol S. P. 88—140°	5 g
2. Malonester S. P. 140—197°	3,5 g.

Um festzustellen, ob die zweite und dritte Fraktion unveränderten Phenyl-$\beta\gamma$-crotonester enthielten, vereinigte ich sie zur Verseifung. Die beiden Fraktionen wurden in 25 ccm Alkohol gelöst und mit 35 g zehnprozentiger Kalilauge $1^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure zeigte sich nur eine weisse Trübung, die in Äther aufgenommen wurde. Der Rückstand nach dem Verdunsten des Äthers war so gering, dass sich Phenylisocrotonsäure nicht nachweisen liess. Der angegebene Versuch führte also zu keinem positiven Ergebnis, da weder die Ausgangsmaterialien in genügender Aus-

beute zurückerhalten, noch ein Anlagerungsprodukt isoliert werden konnte. Er wurde daher unter anderen Bedingungen wiederholt.

Ein nach den vorher angegebenen Vorschriften gebildetes Reaktionsgemenge aus

15 g (1 Mol) Phenyl-$\beta\gamma$-crotonester,
1,8 g (1 Mol) Natrium,
19 g ($1^1/_2$ Mol) Malonester und
95 ccm Benzol als Lösungsmittel

wurde 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei es wiederum eine violette Farbe annahm. Bei siebenstündigem Erhitzen im Wasserbade auf 60—80° ging ein Teil des Natriummalonesters in Lösung, und das Gemisch färbte sich braun. Erst nach dreistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler waren keine weissen Nudeln mehr zu sehen. Das Benzol wurde alsdann möglichst abdestilliert und der braunschwarze Rückstand mit Alkohol und Kalilauge auf mehrere Wochen zur Verseifung gestellt. Zur Anwendung kamen hierbei 142 g 50 prozentiger Kalilauge (gleich dem Vierfachen der zur Verseifung von 15 g Ester + 19 g Malonester berechneten Menge Alkali) und Alkohol bis zur Bildung einer homogenen Lösung. Der Alkohol wurde dann in einer breiten Schale zum Verdunsten gebracht und die zurückbleibende zähflüssige Masse ausgeäthert. Der Äther hinterliess nur geringe Mengen eines braunen Öles von esterartigem Geruch. Alsdann übersättigte ich die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure und schüttelte die sauere Lösung wiederholt mit Äther durch. Nach dem Verdunsten des letzteren blieben 27,5 g eines rotbraunen Öles zurück, das im Exsiccator allmählich zu einem Lack erstarrte. Eine Lösung geringer Mengen des erhaltenen Öles in Weingeist gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelbraune Färbung, und beim Erhitzen einer Probe im Schwefelsäurebade entwich Kohlensäure, die durch Trübung eines mit Barytwasser befeuchteten Glasstabes nachgewiesen wurde.

Nach längerer Zeit begannen sich in dem Lack Kristalle abzuscheiden, und ich versuchte, eine geringe Menge von ihnen durch Abpressen auf dem Thonteller und Befeuchten mit etwas Benzol von anhaftendem Öl zu befreien. Hierbei zeigte sich, dass beim Verreiben mit Benzol der Lack allmählich körnig und fest wurde, so dass durch Absaugen des dunkelbraun gefärbten Benzols und Abpressen des Rückstandes auf dem Thonteller ein bräunlich gefärbter, fester Körper erhalten werden konnte. Ich behandelte daher die Gesamtmenge des Lackes, wie angegeben, wiederholt mit Benzol und erhielt schliesslich die Substanz, vermutlich eine durch Anlagerung entstandene Trikarbonsäure als feines, fast vollkommen weisses Pulver.

Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Äther, Essigäther, Methylalkohol und Eisessig leicht löslich, nach deren Verdunsten sie wieder als Lack zurückbleibt. Schwer löslich ist sie in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Benzol, Toluol und Petroläther. Wird die Substanz in wenig Äther gelöst, so kann sie mit Benzol als weisser Niederschlag wieder aufgefüllt werden. Ist jedoch etwas Äther im Überschuss vorhanden, so bleibt sie nach dem Verdunsten des Äthers und Benzols wiederum als Lack zurück.

Die wässerige Lösung der Substanz reagiert sauer. Eisenchlorid ruft nur schwache Braunfärbung hervor, und eine alkalische Permanganatlösung wird von der Säure erst nach einiger Zeit und auch dann noch sehr langsam entfärbt. Auf dem Platinblech erhitzt, schmilzt die Substanz unter Aufschäumen und verbrennt schliesslich, ohne Rückstand zu hinterlassen. Eine Malonsäurereaktion beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat trat nicht ein. Die Substanz schmolz bei etwa 145—146° unter Kohlensäureentwickelung.

Zur Analyse und Äquivalentgewichtsbestimmung wurde eine mehrfach mit Benzol behandelte Probe der Säure

verwandt, die im Exsiccator über Chlorcalcium, Paraffin und Wachs zur Gewichtskonstanz gebracht worden war.

0,2721 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 28,04 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,10743.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6$:	Gefunden:
88,7	90,4.

0,1947 g Substanz gaben 0,4274 g CO_2 und 0,0954 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_6$:	Gefunden:
C = 58,65%	C = 59,87%
H = 5,26%	H = 5,48%.

Ein Anlagerungsversuch in grösserem Massstabe ergab aus 100 g Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäureester, 126,3 g Malonester und 12,1 g Natrium in 531,5 ccm Benzol nach dem Verseifen mit 936 g fünfzigprozentiger Kalilauge 84 g neue Trikarbonsäure.

Nach der eben beschriebenen Methode wurde ein weiterer Anlagerungsversuch ausgeführt, nur mit dem Unterschiede, dass Alkohol statt Benzol als Lösungsmittel diente. Aus 10 g Ester, 12,6 g Malonester, 1,2 g Natrium und 29 g frisch getrocknetem Alkohol erhielt ich 16,5 g eines Öles, das beim Behandeln mit Benzol die vorher erhaltene Trikarbonsäure lieferte. Die Ausbeute an rohem Öl konnte dadurch etwas gesteigert werden, dass nach dem Ausäthern der mit Salzsäure angesäuerten Lösung nochmals mit Essigäther durchgeschüttelt wurde.

Darstellung der Dikarbonsäure.

$C_{12}H_{14}O_4$.

Zur Probe wurde eine kleine Menge Trikarbonsäure längere Zeit im Schwefelsäurebade auf 140—160° erhitzt. Nach dem vollständigen Entweichen der Kohlensäure blieb ein dunkelbrauner zäher Lack zurück, der sich in Natriumkarbonat vollkommen löste. Verdünnte Salzsäure fällte

hieraus gelbe Öltröpfchen, die nach einiger Zeit erstarrten und in Äther aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten des Äthers blieb ein gelblicher Lack zurück, der jedoch bald kristallisierte.

Auf diese Vorprobe hin erwärmte ich grössere Mengen Trikarbonsäure in Portionen zu je 10 g längere Zeit im Schwefelsäurebade auf 160° und nahm den erhaltenen Rückstand in kochendem Wasser auf. Nachdem von etwas ungelöst bleibendem Harz abfiltriert worden war, schied sich aus dem Filtrat die neue Säure beim Erkalten in gelben Öltröpfchen aus, die allmählich kristallinisch erstarrten. Die vereinigten Mutterlaugen wurden auf ein geringes Volumen eingedampft und lieferten neben einer geringen Menge braunen Harzes die Säure in konzentrisch gruppierten, lancetteförmigen Blättchen, die sich beim Stehen über Nacht aus der milchig getrübten Lösung ausschieden. Aus 84 g roher Trikarbonsäure erhielt ich auf diese Weise ungefähr 50 g neue Dikarbonsäure. Zu bemerken ist noch, dass bei der Abspaltung von Kohlensäure ein in Nadeln kristallisierender Körper in geringer Menge sublimierte, der bei 97° schmolz. Seine eingehendere Untersuchung war wegen der geringen Ausbeute nicht möglich.

Für die Analyse und Äquivalentgewichtsbestimmung wurde eine Probe der Säure in heissem Wasser gelöst und durch Kochen mit Tierkohle von beigemengten Verunreinigungen befreit. Nach dem Trocknen im Exsiccator bis zur Gewichtskonstanz verbrauchten 0,2424 g Säure zur Neutralisation 20,31 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,10743.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:	Gefunden:
111	111,1.

0,1773 g Substanz gaben 0,4188 g CO_2 und 0,1026 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C = 64,86%	C = 64,42%
H = 6,30%	H = 6,47%.

Die reine Dikarbonsäure schmilzt bei 102°, ihre wässerige Lösung giebt weder auf Zusatz von Eisenchlorid eine Reaktion, noch entfärbt sie eine verdünnte alkalische Permanganatlösung. Auch spaltet sie bei stärkerem Erhitzen keine Kohlensäure weiter ab.

Darstellung des Anhydrids der Dikarbonsäure.
$C_{12}H_{12}O_3$.

Zunächst erwärmte ich 1 g Dikarbonsäure mit 5 g Essigsäureanhydrid und 2 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Beim Abkühlen und dem Verdünnen mit Wasser schied sich ein braunes Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten des Äthers kristallisierte. Der Schmelzpunkt des vermutlich erhaltenen Anhydrids lag bei 84°.

Ich erwärmte dann 2 g Dikarbonsäure mit 10 g Acetylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, wobei das Entweichen von Chlorwasserstoff zu beobachten war. Das überschüssige Acetylchlorid wurde durch Abdunsten im Exsiccator entfernt, und das Anhydrid der Dikarbonsäure blieb in abgestumpften rechtwinkeligen Prismen in fast theoretischer Ausbeute (1,5 g) zurück. Die wiederholt aus wenig Benzol unkristallisierte Substanz schmolz bei 85° und ich erhielt bei der Elementaranalyse folgende Werte:

0,1656 g Anhydrid gaben 0,4721 g CO_2 und
0,0833 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_3$:	Gefunden:
C = 70,59%	C = 70,34%
H = 5,88%	H = 5,96%.

In verdünnter Soda war das Anhydrid nicht leicht löslich, jedoch wurde die beim Ausspritzen seiner alkoholischen Lösung mit Wasser entstandene Trübung von verdünnter Soda aufgenommen. Eisenchlorid gab keine Reaktion, und die Suspension des Anhydrids in Wasser war gegen Kaliumpermanganat beständig.

Um den Nachweis zu erbringen, dass wirklich dass Anhydrid der Säure vorhanden war, verwandelte ich eine umkristallisierte Probe der Substanz durch Kochen mit Wasser und Natriumkarbonat in die ursprüngliche Säure zurück. Beim Übersättigen mit Salzsäure fiel ein weisser Niederschlag aus, den ich in heissem Wasser in Lösung brachte und der in der der Dikarbonsäure eigentümlichen Weise kristallisierte. Der Schmelzpunkt der auf diese Art zurückgewonnenen Säure lag bei 102—103°.

Zur weiteren Identifizierung versuchte ich nach Auwers[1]) aus dem Anhydrid mit Anilin, Toluidin, β-Naphtylamin und α-Naphtylamin die betreffenden Säuren zu gewinnen. Nur in den beiden letzten Fällen gelang es mir, feste Produkte zu isolieren, wobei ich nach folgender Vorschrift verfuhr.

Die berechnete Menge Dikarbonsäureanhydrid (0,6 g) wurde in wenig Benzol gelöst und mit der berechneten, ebenfalls in wenig Benzol gelösten Menge (0,42 g) α-Naphtylamin versetzt. Das dunkelbraune Gemisch der beiden Lösungen wurde ungefähr 10 Minuten auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt und dann das Benzol durch Abdunsten verjagt. Beim Verreiben des harzigen Rückstandes mit stark verdünnter Salzsäure wurde dieser allmählich ganz fest, worauf er in Sodalösung aufgenommen wurde. Nach dem Filtrieren der Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure die α-Naphtylsäure als weisser, käsiger Niederschlag aus, der aus verdünntem Alkohol in Nadeln kristallisierte. Aus Benzol kristallisierte die α-Naphtilsäure ebenfalls in seidenglänzenden Nadeln und schmolz in reinem Zustande bei 154°.

1) Auwers, Ann. 285, 226.

Versuche zur Ermittelung der Konstitution der neuen Dikarbonsäure.

$C_{12} H_{14} O_4$.

1. Um festzustellen, in welcher Stellung zur Carboxylgruppe die Anlagerung des Natriummalonesters an den Phenyl-$\beta\gamma$-crotonester stattgefunden hatte, versuchte ich zunächst, wie bereits in der Einleitung erwähnt, durch trockene Destillation des Calciumsalzes der Dikarbonsäure zum Phenylcyclopentanon zu gelangen.

2 g der Säure wurden in heissem Wasser gelöst und durch Zusatz von reinem Calciumcarbonat neutralisiert. Den nach dem Eindampfen der Lösung erhaltenen Rückstand destillierte ich zunächst im Vakuum und dann unter gewöhnlichem Druck. Hierbei gingen wenige Tropfen eines dunkelbraunen Öles über, das auf Zusatz von Alkohol, Benzaldehyd und Natronlauge nicht die erwartete Dibenzalverbindung gab, die aus dem Phenylcyclopentanon hätte entstehen müssen.[1]) Mit gleichem negativen Ergebnis verlief die trockene Destillation des Baryumsalzes, das ich durch genaue Neutralisierung mit Barytwasser und Eindampfen der Lösung erhielt. Zur Anwendung kamen auch hier 2 g Dikarbonsäure.

2. Da auf diesem Wege ein Beweis der Konstitution nicht zu erbringen war, versuchte ich die Säure zu oxydieren, nachdem ich die Phenylgruppe durch Nitrieren und darauffolgende Reduktion der eingeführten Nitrogruppe angreifbar gemacht hatte.

Zunächst liess ich zwei Proben der Dikarbonsäure mit konzentrierter Salpetersäure 12 Stunden im Reagierrohre stehen, nachdem die eine von ihnen längere Zeit im Wasserbade auf 60° erwärmt worden war. Die Ausätherung beider mit Wasser verdünnten und mit fester Soda abgestumpften Proben gab einen in schönen Blättchen kristallisierenden Körper, der bei 163° schmolz. Gegen verdünnte Salpetersäure zeigte die Dikarbonsäure ein anderes Ver-

1) Vorländer und Hobohm, Ber. 29, 1837.

halten. In diesem Fall fand keine Nitrierung statt, denn aus 1 g Säure erhielt ich nach vierstündigem Erwärmen fast die angewandte Menge Substanz unverändert zurück. Beim Erkalten schied sich die Dikarbonsäure in schönen Blättchen wieder aus und zeigte nach dem Abpressen auf dem Thonteller ihren Schmelzpunkt 102°.

Zur Stickstoff- und Äquivalentgewichtsbestimmung wurde eine Probe der erhaltenen Nitrodikarbonsäure aus Wasser umkristallisiert und zur Gewichtskonstanz gebracht.

0,1332 g Substanz verbrauchten zur Neutralisierung 9,35 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,10743.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{12}H_{13}O_6N$:	Gefunden:
133,5	132,6.

0,1663 g Säure gaben bei 21,9° und 757,5 mm Druck 7,4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{13}NO_6$:	Gefunden:
$N = 5{,}24\%$	$5{,}02\%$.

Durch Nitrierung bei 60° erhielt ich auf die oben angegebene Weise aus 8 g roher Dikarbonsäure und 16 ccm konzentrierter Salpetersäure 9,5 g Nitrosäure, die zum Teil direkt auskristallisierte (4 g) und zum Teil nach dem Verdünnen und Abstumpfen der Salpetersäure durch Ausäthern gewonnen wurde.

Zur Reduktion der Nitrogruppe löste ich die erhaltene Nitrosäure in heissem Wasser und erwärmte sie in einem mit Steigrohr versehenen Kolben unter portionsweisem Zufügen eines Breies von Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe des Reaktionsgemisches mit Quecksilberchlorid eine deutliche Reaktion auf Zinnchlorür gab. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde das überschüssige Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt und das Filtrat eingedampft. Es blieb ein dunkelbraunes, zähflüssiges Öl zurück, das ich sofort

weiter verarbeitete, ohne dass versucht worden wäre, aus ihm die der Theorie nach entstandene Amidosäure in reinem Zustande zu gewinnen.

Zur Oxydation nahm ich das erhaltene Öl in Wasser und Sodalösung auf und fügte nach dem Abkühlen auf 0° so lange gepulvertes Kaliumpermanganat zu, bis die rote Färbung dauernd bestehen blieb. Das überschüssige Kaliumpermanganat wurde durch Zusatz von schwefliger Säure zerstört und der ausgeschiedene Mangandioxydschlamm abfiltriert. Letzteren kochte ich wiederholt mit Wasser aus und vereinigte dann die Waschflüssigkeit mit dem erhaltenen Filtrat. Nach Zusatz von festem Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion wurde die Lösung auf ein geringes Volumen eingedampft und versucht, die durch Oxydation eventuell entstandene Tricarballylsäure durch ihr Bleisalz zu isolieren. Zu diesem Zweck musste zunächst mit Essigsäure genau neutralisiert werden und ein Zusatz von essigsaurem Blei so lange erfolgen, bis eine abfiltrierte Probe der Lösung eine deutliche Reaktion auf Blei gab. Der abgeschiedene Niederschlag hätte dann das tricarballylsaure Blei enthalten müssen. Das Filtrat dieses Niederschlages gab auf Zusatz von Chlorcalcium keine Reaktion auf Oxalsäure. Um weitere darin gelöste Oxydationsprodukte zu gewinnen, wurde mit Äther und Essigäther durchgeschüttelt, nach deren Verdunsten eine geringe Menge gelben Öles zurückblieb, in dem sich nach einigen Wochen Kristalle abschieden. Auf dem Thonteller abgepresst und aus wenig Wasser umkristallisiert, schmolz die Substanz bei 89°.

0,1003 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9,24 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,09432.

Äquivalentgewicht: 115.

Durch Zusatz von Silbernitrat zu der mit Barytwasser neutralisierten Lösung der Säure hoffte ich das Silbersalz zu gewinnen, das auch als weisser flockiger Niederschlag ausfiel. Es zeigte sich jedoch, dass der abfiltrierte Niederschlag beim Auswaschen mit Wasser zum Teil wieder in

Lösung ging, so dass ich auf eine weitere Untersuchung des nur in sehr geringen Mengen erhaltenen Oxydationsproduktes verzichten musste.

Der eventuell tricarballylsaures Salz enthaltende Bleiniederschlag wurde durch mehrtägiges Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Siedehitze zerlegt und die vom ausgeschiedenen Schwefelblei abfiltrierte Lösung eingedampft. In dem Rückstand liess sich Tricarballylsäure nicht nachweisen.

3. Da der oben angegebene Oxydationsversuch mit Kaliumpermanganat kein Produkt ergab, das einen Schluss auf die Konstitution der Dikarbonsäure zuliess, so wiederholte ich die Oxydation mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure nach Fittig,[1]) in der Hoffnung, hierbei zur Identifizierung der Säure geeignete Oxydationsprodukte zu fassen.

5 g rohe Dikarbonsäure wurden mit einem Gemisch von 50 g Kaliumbichromat und 75 g konzentrierter Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt waren, $2^1/_2$ Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Beim Erkalten schieden sich neben einer geringen Menge grünlicher Krusten kleine weisse Nädelchen ab, die abfiltriert und auf dem Thonteller abgepresst wurden (Ausbeute 0,9 g). Die rohe Säure schmolz bei 121°, nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 122°. Beim Erhitzen einer Probe mit einigen Tropfen Alkohol und konzentrierter Schwefelsäure trat ein intensiver Geruch nach Benzoësäureester auf. Auch sublimierte die Säure in nadelförmigen Blättchen.

Da also zweifellos bei der Oxydation Benzoësäure entstanden war, so suchte ich sie durch Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Das wässerige, nur schwach sauer reagierende Destillat wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat versetzt und das Filtrat eingedampft. Es blieb nur eine geringe Menge Kristalle

1) Fittig, Liebigs Annalen 334, 24.

zurück, die beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure und Alkohol den charakteristischen Benzoëestergeruch wahrnehmen liessen.

Das von Benzoësäure befreite Oxydationsgemisch wurde ausgeäthert, wodurch ich 1,4 g einer eisblumenartig kristallisienden Substanz gewann, die bei 64° schmolz, in Soda unter Kohlensäureentwickelung löslich war und sich gegen eine alkalische Permanganatlösung beständig zeigte. Eisenchlorid rief keine Färbung hervor, ebensowenig erfolgte eine Reaktion beim Erhitzen der Säure mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser schmolz die Substanz unscharf bei 72—73°.

Um einen Aufschluss darüber zu erhalten, in welcher Weise die Oxydation vor sich gegangen war, nahm ich den Versuch mit einer genau abgewogenen Menge Säure nochmals vor und fing die entweichende Kohlensäure in einem gewogenen Kaliapparat auf. Nach dreistündigem Erhitzen von 5,1648 g Dikarbonsäure mit 50 g Kaliumbichromat und 75 g konzentrierter Schwefelsäure waren 4,5718 g Kohlendioxyd und 0,49 g Benzoësäure entstanden. Ausserdem wurden 0,4 g einer Substanz isoliert, die auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus heissem Wasser bei 73° unscharf unter Trübung schmolz. Auch schien die Säure nicht einheitlich zu sein, da aus viel heissem Wasser beim Erkalten sich strahlenförmig von einem Punkt ausgehende Blättchen neben prismatischen Kristallen ausschieden.

0,1507 g dieser Säure verbrauchten zur Neutralisation 13,56 g $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,09432.

Äquivalentgewicht: 117,8.

Die Art der Kristalle und das gefundene Äquivalentgewicht liess den Schluss zu, dass unreine unveränderte Dikarbonsänre vorlag, was durch eine Analyse der Substanz bestätigt wurde.

0,1150 g Substanz gaben 0,2741 g CO_2 und 0,0606 g H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$:	Gefunden:
C = 64,86%	C = 65,00%
H = 6,30%	H = 5,89%.

Die zur Äquivalentgewichtsbestimmung mit Barytwasser neutralisierte Lösung der Säure kochte ich mit weiteren 20 ccm Baryt 2 Stunden am Rückflusskühler, um festzustellen, ob vielleicht Verbrauch an Barytwasser die Gegenwart einer durch Oxydation entstandenen Oxysäure, beziehungsweise deren Lakton, anzeigen würde. Beim Zurücktitrieren mit eingestellter Salpetersäure zeigte sich, dass nur 1,1 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,09432 oder 0,103 ccm $\frac{n}{1}$ $Ba(OH)_2$ verbraucht worden waren. In der Lösung hatte sich vorher ein geringer weisser Niederschlag ausgeschieden, den ich abfiltrierte und in kalter Essigsäure aufnahm. Hierbei war ein Aufschäumen zu bemerken, und als ich zu der essigsauren Lösung etwas Kaliumbichromat setzte, entstand eine gelbe Fällung von Baryumchromat. Der beobachtete Verbrauch an Barytwasser erklärt sich demnach durch die Bildung von Baryumcarbonat aus $Ba(OH)_2$ und der in der Luft enthaltenen Kohlensäure.

Darstellung des Diäthylesters der Dikarbonsäure.
$C_{12}H_{12}O_4(C_2H_5)_2$.

16 g rohe Dikarbonsäure wurden in der fünffachen Menge (80 g) absoluten Alkohols gelöst und hierein ein Gewichtsprozent trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Nach vierstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler wurde die Lösung auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft, mit Wasser verdünnt und durch Zusatz von festem Natriumkarbonat alkalisch gemacht. Nach dem Ausäthern und Trocknen des Äthers mit geglühtem Natriumsulfat wurde letzterer abdestilliert und der

Rückstand im Vakuum fraktioniert. Neben einem geringen Vorlauf ging bei ca. 21 mm Druck und einer Aussentemperatur von 218—225° von 184—189° ein gelblich gefärbtes, dickflüssiges Öl über. Ein geringer Nachlauf von 189—195° wurde mit der Hauptfraktion vereint nochmals der Vakuumdestillation unterworfen. Auf diese Art erhielt ich 14,5 g eines nur noch schwach grünlich gefärbten Öles, während im Ansatzrohr des Destillierkolbens beim Erkalten braungelbe, nadelförmige Kristalle zurückblieben. (F. P. 119°.) Der Gesamtrückstand der Destillation (braunes Harz) wog 0,8 g.

Zur Analyse wurde ein Teil der Fraktion verwandt, die bei 17 mm und 188—189° überging.

0,1794 g Substanz gaben 0,4583 g CO_2 und 0,1223 g H_2O.

Berechnet für $C_{16}H_{22}O_4$:	Gefunden:
C = 69,06%	C = 69,67%
H = 7,91%	H = 7,62%.

Als der gewonnene Ester in wässeriger alkalischer Suspension auf seine Beständigkeit gegen Kaliumpermanganat geprüft wurde, zeigte sich, dass er dieses sofort entfärbte. Auch gab die alkoholische Lösung des Esters auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung, und beim Verdünnen mit Wasser schied sich ein dickes, schwarzviolettes Öl aus. Da ich bei der Darstellung des Esters von nicht gereinigter Dikarbonsäure ausgegangen war, so wurde zum Vergleich zunächst ermittelt, wie sich die Proben der früher erhaltenen Säuren gegen Eisenchlorid verhielten.

1. Die reine Trikarbonsäure gab mit Eisenchlorid keine Reaktion.

2. Die reine Dikarbonsäure gab ebenfalls keine Reaktion.

3. Die rohe Dikarbonsäure gab eine dunkelbraune Färbung. Beim Verdünnen der alkoholischen Lösung mit

Wasser trat violette Trübung ein, die sich allmählich schwärzte.

4. Der Ester, der durch Kochen einer Probe reiner Dikarbonsäure mit Salzsäure und Alkohol erhalten wurde, gab keine Eisenchloridreaktion.

Aus der Zusammenstellung geht hervor, dass die beobachteten auffallenden Eigenschaften des Dikarbonsäurediäthylesters von beigemengten Verunreinigungen wahrscheinlich herrühren. Um festzustellen, ob etwa eine Polymerisation eingetreten war, führte ich eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann aus.

0,2027 g Substanz in 15,30 g Benzol ergaben eine Erniedrigung des Gefrierpunktes des Benzols um 0,273°.

Molekulargewicht berechnet für $C_{16}H_{22}O_4$: 278.
Gefunden: 258.

Eine andere Probe des Esters wurde durch Kochen mit fünfzigprozentiger alkoholischer Kalilauge verseift. Die nach dem Ansäuern durch Ausäthern gewonnene Säure kristallisierte aus Wasser genau wie die Dikarbonsäure und schmolz bei 101°. Eine alkoholische Lösung der Substanz zeigte keine Eisenchloridreaktion, auch wurde Permanganat von der Säure nur noch in sehr geringem Masse entfärbt.

0,1368 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 10,91 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,1062.

Äquivalentgewicht berechnet für $C_{12}H_{14}O_4$: 111.
Gefunden: 118.

Die angestellten Versuche bewiesen mit Sicherheit, dass in dem bei der Veresterung gewonnenen Öl grössere Mengen des erwarteten Diäthylesters vorhanden waren. Um die Substanz rein zu erhalten, versuchte ich eine Trennung von den mit Eisenchlorid und Kaliumpermanganat reagierenden Bestandteilen herbeizuführen. Zu diesem Zweck prüfte ich einmal die in Alkali löslichen, das andere Mal die in Alkali unlöslichen Teile auf ihr Verhalten gegen Eisenchlorid. Da der Ester in kalter Sodalösung und

Natronlauge unlöslich war, so kochte ich eine Probe längere Zeit mit Natronlauge, goss von dem zurückbleibenden Öl ab und säuerte an. Es schied sich ein geringer weisser Niederschlag aus, der nach längerem Auswaschen in wenig Alkohol gelöst mit Eisenchlorid eine Braunfärbung gab.

Im zweiten Falle nahm ich eine Probe des Esters in Äther auf und schüttelte die ätherische Lösung kräftig mit fünfzigprozentiger Kalilauge durch. Beim Einträufeln des Alkalis in Schwefelsäure schied sich wiederum eine weisse Trübung aus, während der Äther nach dem Verdunsten ein farbloses Öl hinterliess, das in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid in der beschriebenen Weise reagierte. Eine Reinigung des Esters war demnach auf diesem Wege nicht zu erzielen.

Es wäre ferner möglich gewesen, dass bei der Veresterung durch die Einwirkung der Salzsäure bereits eine partielle Kondensation eingetreten war. Nach Dieckmann[1]) versuchte ich daher durch Zusatz einer gesättigten Kupferacetatlösung zu einer in Äther aufgenommenen Probe des Öles das Kupfersalz des eventuell gebildeten Ketokarbonsäureesters zu gewinnen, jedoch ohne Ergebnis.

Da, wie bereits erwähnt, durch die Verseifung und Analyse des Esters der Nachweis erbracht worden war, dass das Öl in seiner Hauptmenge aus der erwarteten Substanz bestand, so benutzte ich es zu einem Condensationsversuch nach Dieckmann.[2]) War nämlich durch die Anlagerung des Malonesters an Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure Phenyladipinsäure entstanden, so liess sich erwarten, dass durch Einwirkung von Natrium auf ihren Ester eine dem von Dieckmann dargestellten β-Ketopentamethylencarbonsäureester ähnliche Substanz erhalten werden konnte.

Ich erwärmte daher 5 g Dikarbonsäureester mit 0,8 g Natrium in Drahtform nach Zusatz von wenigen Tropfen

1) Dieckmann, Liebigs Annalen 217, 57.
2) Dieckmann, Ber. 27 (1), 102 und Liebigs Annalen 217, 51.

absoluten Alkohols im Ölbade $^3/_4$ Stunden auf 160°. Eine heftige Reaktion konnte nicht beobachtet werden, sondern die entstehenden Gasblasen entwichen nur langsam aus dem Reaktionsgemenge. Dieses bildete nach dem Erkalten eine dunkelbraune harzige Masse, die noch viel unverändertes Natrium enthielt. Durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure wurde das Natrium entfernt und das nunmehr ausgeschiedene braune Öl nach dem Durchschütteln mit Sodalösung ausgeäthert. Der Äther liess nach dem Abdunsten eine geringe Menge rotbraunen Öles zurück, dessen alkoholische Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung zeigte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich ein braunes harziges Produkt aus, das mit Eisenchlorid ebenfalls die angegebene Reaktion gab.

Als ich nunmehr versuchte, nach Dieckmann[1]) aus dem gewonnenen Öl durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 2) Kohlensäure abzuspalten, verharzte die Substanz vollständig zu einer braunschwarzen zähen Masse.

2. Versuche zur Darstellung der β-Benzylglutarsäure.

Condensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäure.

Nach den Vorschriften von Doebner[2]) erwärmte ich 25 g Phenylacetaldehyd, 25 g Malonsäure und 25 g Pyridin 3—4 Stunden am Rückflusskühler, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr stattfand. Beim Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure unter Eiskühlung schied sich ein gelber flockiger Niederschlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren beim Aufbewahren grün färbte. (Ausbeute 28 g.)

1) Dieckmann, Liebigs Annalen 217, 56.
2) Doebner, Ber. 33, 2140.

Eine Probe der Säure kristallisierte aus heissem Wasser in glänzenden Blättchen und zeigte mit Eisenchlorid keine Reaktion. Eine alkalische Permanganatlösung wurde dagegen sofort entfärbt. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Wasser umkristallisierten Säure lag unerwartet bei 84°, während sie in rohem Zustande bei 71° schmolz. Ich kochte daher 1,2 g der rohen Säure 2 Stunden lang mit 150 ccm Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in schönen langen Nadeln ausschied. Ihr Schmelzpunkt lag dann bei 86°, und sie verhielt sich demnach wie Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure.

0,1506 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 9,59 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,9489.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
162	165,5.

0,1986 g Säure gaben 0,5405 g CO_2 und 0,1107 g H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
C = 74,07%	C = 74,22%
H = 6,17%	H = 6,23%.

Die gefundenen Werte ergaben also mit Sicherheit, dass auf die angegebene Weise eine Phenylcrotonsäure erhalten werden konnte, und es blieb nur noch zu ermitteln, welche Konstitution dieser Säure zuzuschreiben war. Nach den Untersuchungen von Fittig zeigen die beiden isomeren Phenylcrotonsäuren ein verschiedenes Kristallisationsvermögen; während die $\beta\gamma$-Säure aus Wasser in schönen Nadeln kristallisiert, liefert die $\alpha\beta$-Säure glänzende Blättchen. Da nun nach Fittigs[1]) Versuchen die $\beta\gamma$-Säure durch Kochen mit Natronlauge schwer in die $\alpha\beta$-Säure überzuführen ist, so liess sich vermuten, dass die umgekehrte Reaktion sehr viel leichter zu bewerkstelligen sei. Es ist also anzunehmen, dass bei der Reaktion zunächst

1) Fittig, Liebigs Annalen 283, 297.

$\alpha\beta$-Phenylcrotonsäure entsteht, die jedoch während der Condensation oder beim Umkristallisieren aus pyridinhaltigem Wasser in die $\beta\gamma$-Säure verwandelt wird. Folgende Versuche, die mit der bei 71° schmelzenden Säure ausgeführt wurden, scheinen diese Annahme zu bestätigen.

Nach dem Kochen einer wässerigen Lösung der Säure unter Zusatz eines Tropfen Pyridins schieden sich, wie eine mikroskopische Untersuchung ergab, aus der Lösung nur Nadeln aus. Wurde jedoch vor dem Erwärmen mit einigen Tropfen Essigsäure neutralisiert, so war nach dem Erkalten deutlich ein Gemenge von Blättchen und Nadeln zu sehen. Aus der Kristallisation und dem tiefen Schmelzpunkt (die Phenyl-$\alpha\beta$-crotonsäure schmilzt bei 65° in reinem Zustande) lässt sich also schliessen, dass zunächst ein Gemenge beider Phenylcrotonsäuren vorhanden ist, das beim Kochen in wässeriger Lösung durch Einwirkung von Alkalien in die $\beta\gamma$-Säure übergeführt wird. Letztere identifizierte ich durch ihr Dibromid, dessen Darstellungsweise ich bereits früher angegeben habe.[1]) Den Schmelzpunkt der Phenyldibrombuttersäure fand ich, auch nach wiederholtem Umkristallisieren aus Benzol, Wasser und Chloroform bei 128—132°, was mit meinen früheren Beobachtungen übereinstimmte.

Um die störende Wirkung des Pyridins zu vermeiden, wurde der Condensationsversuch durch 8—10stündiges Erhitzen von 4 g Phenylacetaldehyd, 4 g Malonsäure in 2 g Eisessig wiederholt. Den hierbei angewandten Phenylacetaldehyd bezog ich teils käuflich von der Firma Schimmel & Cie. in Leipzig, teils stellte ich ihn nach den Vorschriften von Erlenmeyer und Lipp[2]) selbst dar. Die Ausbeute an reinem Produkt war jedoch verhältnismässig gering. Der Eisessig wurde durch Abdunsten im Exsiccator aus dem braunen, grünlich opalisierenden Reaktionsgemisch entfernt und aus dem Rückstand durch

1) Fittig, Liebigs Annalen 216, 107.

2) Erlenmeyer und Lipp, Liebigs Annalen 219, 182—185.

längeres Erhitzen auf 160—190° im Schwefelsäurebade Kohlendioxyd abgespalten. Durch Aufnahme in Sodalösung und Ausäthern trug ich dann dafür Sorge, dass die in Alkali unlöslichen Bestandteile fortgeschafft wurden. Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederum ausgeäthert, wodurch 3 g eines gelben Syrups erhalten wurden, in dem sich allmählich langgestreckte Blättchen büschelförmig ausschieden. Auf dem Thonteller abgepresst, schmolz die Substanz bei 79—81°. Das erhaltene Öl wurde zur Reinigung wiederholt mit Wasser ausgekocht, wobei eine geringe Menge braungelben Harzes zurückblieb, von dem ich abfiltrierte. Beim Erkalten trat milchige Trübung des Fitrates ein, und bei längerem Stehen schied sich die Säure in langen weissen Nadeln aus. Ihr Schmelzpunkt 84° stimmte annähernd mit demjenigen der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure überein.

0,1176 g Substanz verbrauchten zur Neutralisierung 7,40 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,09489.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_2$:	Gefunden:
162	167,4.

Das Dibromid schmolz nach dem Umkristallisieren aus Schwefelkohlenstoff bei 127—129°. Zur weiteren Identifizierung der Säure versetzte ich die mit Baryt neutralisierte Lösung mit Silbernitrat, wodurch ich nach dem Eindampfen auf ein geringes Volumen das Silbersalz der Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure in kleinen, sternförmig vereinigten, farblosen Nadeln erhielt, wie es von Fittig beschrieben wird.[1])

Condensation von Phenylacetaldehyd mit Malonsäureäthylester.

Analog der von Knoevenagel[2]) ausgeführten Condensation von Acetaldehyd und Malonester mittelst Diäthyl-

1) Fittig, Liebigs Annalen 299, 27.

2) Knoevenagel, Ber. 27, 2345 und Ber. 21, 2588.

amin hoffte ich durch Einwirkung von Phenylacetaldehyd auf Malonester zu einem Phenyläthylidendimalonester zu gelangen, der bei der Verseifung β-Benzylglutarsäure ergeben sollte.

25 g Phenylacetaldehyd und 68 g Malonester wurden unter Eiskühlung tropfenweise mit 0,5 g Diäthylamin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Morgen war das Reaktionsgemisch gelb gefärbt; eine Abscheidung von Wasser schien jedoch nicht erfolgt zu sein, und die Reaktion war augenscheinlich noch nicht beendet, denn auf weiteren Zusatz von 1 g Diäthylamin war eine Trübung zu beobachten. Zur Beschleunigung der Reaktion erhitzte ich die eine Hälfte des Öles 2 Stunden auf dem Wasserbade, während die andere Hälfte nach dem Hinzufügen eines weiteren Grammes Diäthylamin bei Zimmertemperatur stehen blieb. Nach drei Tagen trat auf Zusatz von 2 g Amin wiederum Trübung ein. Ich setzte daher weitere 10 g zu, wobei die ausgeschiedenen Wassertröpfchen verschwanden und das Gemisch sich braun färbte.

Je eine Probe des in der Kälte und in der Wärme kondensierten Reaktionsgemenges wurde mit 20prozentiger Salzsäure und mit Schwefelsäure (gleiche Volumina konzentrierter Schwefelsäure und Wasser)[1]) am Rückflusskühler zur Verseifung erhitzt. Bei allen Proben blieben beträchtliche Mengen eines zähen braunen Harzes ungelöst zurück, von dem nach dem Erkalten abfiltriert wurde. Durch Ausschütteln mit Äther und Essigäther liess sich nur etwas gelbes Öl gewinnen, das jedoch aus heissem Wasser nicht kristallisierte. Eine weitere Probe des bei Zimmertemperatur erhaltenen Öles erhitzte ich längere Zeit mit 50prozentiger Kalilauge und Alkohol. Nach dem Abdunsten des letzteren wurden die alkalischen Bestandteile durch Ausäthern entfernt und die Lösung angesäuert. Durch Ausschütteln mit Äther gewann ich einen harzigen Rückstand, der zur Abspaltung von Kohlensäure längere Zeit auf 160°

1) Volhard, Liebigs Annalen 267, 81.

im Schwefelsäurebade erhitzt wurde, wobei in geringen Mengen ein Körper in eisblumenartigen Kristallen sublimierte. Die zurückbleibende harzige Säure wurde in heissem Wasser aufgenommen und zur Reinigung mit Tierkohle ausgekocht. Beim Einengen der wässerigen Lösung schied sich ein gelbes Öl aus, das nicht zum Kristallisieren zu bringen war. Erst beim vollständigen Eindampfen erhielt ich eine geringe Menge Kristalle, die jedoch wegen des beigemengten Harzes nicht weiter untersucht wurden.

Zur Verseifung liess ich ferner 25 g des durch Condensation in der Kälte erhaltenen Öles mit 106 g 50prozentiger Kalilauge und dem erforderlichen Alkohol mehrere Wochen bei Zimmertemperatur stehen. Beim Abdunsten des Alkohols schied sich etwas braunes Harz aus, das wieder durch Ausschütteln mit Äthern entfernt wurde. Die Ausätherung der mit verdünnter Salzsäure übersättigten alkalischen Lösung hinterliess als Rückstand eine gelbbraune, harzige Substanz, die ich zur Abspaltung von Kohlensäure einige Zeit auf 150—180° erhitzte, ohne dass diesesmal ein Sublimat zu beobachten war. Das so gewonnene Harz (6 g) wurde wiederum mit Wasser und Tierkohle ausgekocht und durch Abfiltrieren eine Lösung erhalten, die sich beim Erkalten milchig trübte. Auch nach längerem Stehen schied sich nicht die erwartete Dikarbonsäure aus, sondern nur einige Tropfen gelben Öles, die auch beim Schütteln nicht kristallinisch erstarrten. Nach einiger Zeit bemerkte ich jedoch, dass in dem in wässeriger Suspension stehen gebliebenen Öl sich einige Kristalle gebildet hatten, die ich durch Abpressen auf dem Thonteller von beigemengtem Öl befreite. Durch Umkristallisieren aus wenig Wasser erhielt ich ein Gemenge von Nadeln und strahlenförmig von einem Punkt ausgehenden Blättchen, dass bei 93—94° anfängt zu sintern und bei 101° klar geschmolzen war. Ich vermutete eine Mischung der gesuchten Säure mit etwas Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure vor

mir zu haben und nahm die Substanz in Sodalösung auf, die ich solange mit Kaliumpermanganat unter Eiskühlung versetzte, bis eine deutliche Rotfärbung hervortrat und längere Zeit bestehen blieb. Das überschüssige Permanganat wurde durch Wasserstoffsuperoxyd entfernt, das ausgeschiedene Mangandioxyd abfiltriert und das Filtrat nach dem Ansäuern eingeengt. Beim Abkühlen schied sich die Säure in blättchenförmigen, von einem Punkt ausgehenden Kristallen aus und zeigte annähernd denselben Schmelzpunkt wie die durch Anlagerung von Malonester an Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure erhaltene Dikarbonsäure (99—101°). Zum weiteren Vergleich wurde je eine Probe beider Säuren mit Acetylchlorid erhitzt und letzteres im Exsiccator zum Verdunsten gebracht. In beiden Fällen war der Boden der Kristallisationsschalen mit einer weissen kristallinischen Substanz bedeckt, die für beide Proben bei annähernd gleicher Temperatur schmolz

rohes Anhydrid der reinen Dikarbonsäure: F. P 78°,
rohes Anhydrid der aus Phenylacetaldehyd
+ Malonester gewonnenen Säure: bei 77° Sintern,
klar geschmolzen bei 84°.

Die Differenz zwischen den jetzt beobachteten Schmelzpunkten und demjenigen des reinen, aus Benzol umkristallisierten Anhydrids, der bei 84° lag, lässt sich aus beigemengten Verunreinigungen erklären. Durch Einwirkung von Anilin auf die beiden Anhydride hoffte ich ein weiteres Vergleichsmittel gefunden zu haben, jedoch war die Menge der erhaltenen Substanz so geringfügig, dass sich keine weiteren Versuche damit ausführen liessen.

Versuche zur Darstellung von β-Benzylglutarsäure aus β-Benzoylglutarsäure.

Wie bereits erwähnt, gibt Emery[1]) an, dass beim Verseifen von β-Benzoyltricarballylsäureester mit konzen-

1) Emery, J. f. pract. Chemie 53, 313.

trierter Säure β-Benzoylglutarsäure entsteht, durch deren Reduktion ich zu grösseren Mengen β-Benzylglutarsäure zu gelangen hoffte. Der erforderliche Benzoyltricarballylsäureester wurde nach Emerys[1]) Vorschriften aus Bromessigester und Benzoylbernsteinsäureester dargestellt, den ich teils von der Firma C. A. F. Kahlbaum bezog, teils durch Einwirkung von Bromessigester auf Benzoylessigester gewann.

100 g Benzoylbernsteinsäureester,
60 g Bromessigester,
8 g Natrium, in 100 g Alkohol gelöst,

gaben 139 g rohen β-Benzoyltricarballylsäureester, der zur Reinigung im Vakuum fraktioniert wurde. Hierbei zeigte sich jedoch, dass dessen Zusammensetzung nicht homogen war, denn bei ca. 13 mm Druck gingen über:

1. 11,5 g wasserhelle Flüssigkeit bis 120°
2. 9 g wasserhelle Flüssigkeit von 120—200°
3. 25 g grünlich gefärbtes Öl von 200—235°
4. 7 g braunes Harz.

Zu dieser Destillation waren 60 g rohen Esters angewandt worden. Da nach Emery der Siedepunkt des β-Benzoyltricarballylsäureesters für 14 mm Druck bei 225° liegt, so benutzte ich die 25 g der dritten Fraktion zur Gewinnung der β-Benzoylglutarsäure. Beim Kochen mit 250 g 20prozentiger Salzsäure fand, wie ich beobachten konnte, Abspaltung von Kohlensäure statt, und nach mehreren Tagen war alles Öl bis auf wenige Tröpfchen braunen Harzes, die heiss abfiltriert wurden, in Lösung gegangen. Im Filtrat schied sich beim Erkalten eine in weissen, langgestreckten Blättchen kristallisierende Substanz aus, die bei 116° schmolz. Ausbeute 4,5 g. Da die hier erhaltene Säure ein wesentlich anderes Verhalten zeigte, als die von Fittig[2]) beschriebene β-Benzoylglutarsäure, so suchte ich

1) Emery, loc. cit.
2) Fittig, Liebigs Annalen, 299, 1—46.

zunächst durch eine Äquivalentgewichtsbestimmung einen Aufschluss über ihre Natur zu gewinnen.

0,1295 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 7,00 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,1051.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{10}H_{10}O_3$:	Gefunden:
178	176.

Das Äquivalentgewicht der β-Benzoylglutarsäure $C_{12}H_{12}O_5$ ist 118 und ihre Anwesenheit daher mit Sicherheit ausgeschlossen. Vorhanden war hingegen β-Benzoylpropionsäure $C_{10}H_{10}O_3$, die ich nach Fittig und Kugel[1]) durch ihr Lakton identifizierte. Beim Kochen einer Probe der gewonnenen Substanz mit Essigsäureanhydrid färbte sich die Lösung rotbraun, und nach dem Verdünnen mit Wasser und dem Abstumpfen mit festem Natriumkarbonat schied sich ein rotes Öl aus, das allmählich kristallinisch erstarrte. Das Lakton wurde aus heissem Ligroïn in perlmutterglänzenden, etwas rot gefärbten Blättchen erhalten und schmolz, wie Fittig angibt, bei 92°. Durch Ausäthern der von der abgeschiedenen β-Benzoylpropionsäure filtrierten salzsauren Lösung gewann ich ca. 4 g eines grünlich opalisierenden Öles, während beim Eindampfen etwas braunes Harz zurückblieb.

Die Bildung von β-Benzoylpropionsäure erklärt nunmehr die Ergebnislosigkeit, mit der verschiedene Reduktionsversuche des aus β-Benzoyltricarballylsäureesters gewonnenen Verseifungsproduktes verliefen. In der Annahme, β-Benzoylglutarsäure vor mir zu haben, erhitzte ich hiervon 4 g mit 24 g rauchender Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,96 und 8 g roten Phosphor im Bombenrohr auf 150° während 14 Stunden, ohne dass es gelungen wäre, hierdurch die gesuchte Säure zu gewinnen. Im Rohr hatten sich reichliche Mengen Jodphosphonium abgeschieden, und die Substanz war zum Teil verharzt.

1) Fittig und Kugel, Liebigs Annalen, 299, 1—46.

Ein anderer Reduktionsversuch, den ich mit 3 g Verseifungsprodukt, erhalten aus nicht destilliertem β-Benzoyltricarballylsäureester, und 20 g rauchender Jodwasserstoffsäure + 5 g roten Phosphor ausführte, war ebensowenig von Erfolg begleitet. Bei zehnstündigem Kochen am Rückflusskühler setzten sich an den Wänden des Kühlrohres bedeutende Mengen von Jodphosphoniumkristallen fest. Das Reduktionsgemisch wurde mit heissem Wasser ausgezogen, von unverändertem Phosphor abfiltriert und das Filtrat mit Äther und Essigäther durchgeschüttelt. Ich konnte jedoch nur Spuren von Kristallen gewinnen, deren Form mit derjenigen der neuen Dikarbonsäure nicht übereinstimmte.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Bildung von β-Benzoyltricarballylsäureester nicht in der erwarteten Weise glatt vor sich geht. Der bei der Vakuumdestillation erhaltene Vorlauf scheint darauf hinzudeuten, dass hierbei eine Zersetzung stattfindet, und selbst das zwischen 200 und 235° übergehende Öl besteht anscheinend nicht aus reinem Ester. Die Kohlenstoffbestimmungen zweier Proben, die bei 205 und 218° übergegangen waren, gaben nachstehende Werte.

1. 0,2868 g Substanz gaben 0,6347 g CO_2
2. 0,2282 g Substanz gaben 0,5031 g CO_2.

Berechnet für $C_{19}H_{24}O_7$: C = 62,63%

Gefunden: 1. 60,36% 2. 60,13%.

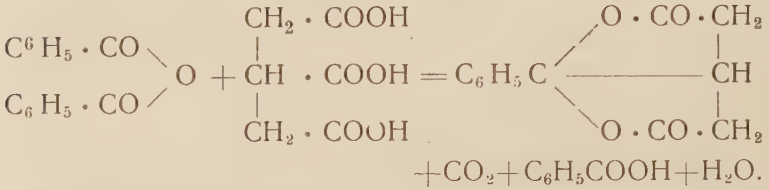
Zur Gewinnung von β-Benzoylglutarsäure erwies sich also die Verseifung des β-Benzoyltricarballylsäureesters wenig geeignet.

Bessere Resultate hoffte ich zu erzielen, indem ich nunmehr den Vorschriften Fittigs[1]) folgte. Aus 100 g tricarballylsaurem Natrium, die in Portionen zu 20 g mit je 28 g Benzoësäureanhydrid 48 Stunden im Ölbade auf

---

1) Fittig, Liebigs Annalen, 314, 58—62.

135—140° erhitzt wurden, erhielt ich 7 g des reinen Ketodilaktons der β-Benzoylglutarsäure vom Schmelzpunkt 137°. Dieses reine Lakton, dessen Bildung folgende Reaktionsgleichung veranschaulicht



benutzte ich zur Darstellung der Phenylbutyrolaktonessigsäure, ohne daraus die β-Benzoylglutarsäure rein zu gewinnen. Nach Fittig[1]) wurden 7 g des Ketodilaktons in schwach alkalische Lösung mit 740 g 4prozentigen Natriumamalgams reduziert, und ich erhielt auf diese Weise 6 g Phenylbutyrolaktonessigsäure, die nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser bei 114° schmolz.

Es war nun anzunehmen, dass durch Reduktion der Phenylbutyrolaktonessigsäure die gesuchte β-Benzylglutarsäure hätte entstehen müssen, und ich führte daher zu deren Gewinnung zwei Reduktionsversuche mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure aus. Zunächst erwärmte ich nach Fittig[2]) 5 g der reinen Laktonsäure mit 50 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 7,5 g rotem Phosphor zehn Stunden am Rückflusskühler zum Sieden. Durch vorschriftsmässige Aufarbeitung erhielt ich ca. 4 g eines gelben Öles, das im Vakuum nicht erstarrte und sich nicht aus heissem Wasser umkristallisieren liess, wie es von der β-Benzylglutarsäure zu erwarten war. Lag die gesuchte Säure trotzdem vor, so war in der Darstellung ihres Anhydrids ein Mittel vorhanden, sie zu identifizieren. Ich erwärmte daher das gewonnene Öl ca. 3 Stunden auf dem Wasserbade mit überschüssigem Acetylchlorid, brachte dieses durch Absaugen im Vakuum zum Verdunsten und unter-

1) Fittig, Liebigs Annalen, 314, 65.
2) Fittig, Liebigs Annalen, 288, 204.

warf den Rückstand der fraktionierten Vakuumdestillation. Bei ungefähr 185° ging ein zähes, gelbes Öl über, das nach 4 Tagen anfing zu erstarren, während im Fraktionskolben reichliche Mengen braunen Harzes zurückblieben. Eine mit etwas Benzol auf dem Thonteller verriebene Probe der Substanz begann bei 62° zu sintern und war erst bei 82° klar geschmolzen. Das Öl gab keine Eisenchloridreaktion, entfärbte die ersten Tropfen einer alkalischen Permanganatlösung, während auf weiteren Zusatz der verdünnten Lösung die rote Farbe einige Zeit bestehen blieb. In Soda und Wasser war die Substanz ziemlich schwer löslich. Auch der Versuch, aus dem Anhydrid mit Anilin und α-Naphtylamin die betreffende Säure darzustellen, verlief ergebnislos, ebensowenig konnte durch längeres Kochen mit Wasser und Natriumkarbonat das Anhydrid in eine aus heissem Wasser kristallisierende Säure zurückverwandelt werden.

Einen zweiten Reduktionsversuch führte ich aus, indem ich nach Emery[1]) 1 g Phenylbutyrolaktonessigsäure mit 10 g rauchender Jodwasserstoffsäure und 0,35 roten Phosphor 6 Stunden im Bombenrohr auf 175° erhitzte. Ich erhielt auf diese Weise wiederum ein gelbes Öl, in dem sich allmählich nadelförmige, von einem Punkt ausgehende Kristalle abschieden. Nach 48stündigem Stehen im Exsiccator war das Öl zu einer weissen festen Masse erstarrt, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser bei 78° schmolz.

0,1048 g roher Säure verbrauchten 4,72 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,1084 zur Neutralisation.

Hieraus berechnet sich das Äquivalentgewicht der Säure zu 204, während dasjenige der β-Benzylglutarsäure sich auf 111 beläuft. Dass in der That keine Säure wie die gesuchte vorhanden war, zeigte auch der Versuch zur Darstellung eines Anhydrids. Eine Probe der Substanz wurde längere Zeit auf dem Wasserbade mit Acetylchlorid

1) Emery, Liebigs Annalen, 295, 125.

erhitzt und dieses dann durch Abdunsten im Exsiccator entfernt. Es blieb ein gelber Lack zurück, der auch nach längerem Stehen im Vakuum nicht kristallinisch erstarrte, während das Anhydrid der aus Penyl-$\beta\gamma$-crotonester und Natriummalonester entstandenen Dikarbonsäure sofort kristallisierte.

3. Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsaures Natrium und Natriummalonester.

1,5 g Natrium wurden in 30 g absolut trockenen Alkohols gelöst und mit 5 g Malonester und 5 g reiner aus Schwefelkohlenstoff umkristallisierter Phenylisocrotonsäure über Nacht stehen gelassen. Eine Reaktion schien nicht stattgefunden zu haben, denn auch nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade war ein grosser Teil des Natriummalonesters unverändert geblieben. Der Alkohol wurde bis zur Trockene verdampft und der Rückstand in kaltem Wasser aufgenommen. Beim Übersättigen mit verdünnter Salzsäure schied sich ein weisser flockiger Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen bei 86° schmolz. Die letzten Reste Phenyl-$\beta\gamma$-crotonsäure wurden aus der Lösung ausgeäthert, und so gelang es mir 4,7 g von 5 g Ausgangsmaterial zurückzugewinnen. Zur weiteren Identifizierung stellte ich nach den früher angegebenen Vorschriften das Dibromid der Säure dar, das übereinstimmend mit den vorher erhaltenen Produkten bei 129—131° schmolz.

Eine Anlagerung hat also unter den oben angegebenen Bedingungen nicht stattgefungen.

4. Piperinsäureester und Natriummalonester.

10 g Piperinsäure wurden in 100 g Alkohol suspendiert und in der Suspension 1 Prozent trockenen Chlorwasserstoffs eingeleitet. Nach 6stündigem Kochen am

Rückflusskühler war die gesamte Piperinsäure in Lösung gegangen, und beim Erkalten schied sich der Ester in glänzenden Blättchen aus; er wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. Durch Verdünnen des alkoholischen Filtrats mit Wasser und Zusatz von festem Natriumkarbonat bis zur alkalischen Reaktion konnte ich die letzten Reste Ester abscheiden. Ausbeute 7,8 g. Schmelzpunkt 78°. Beim Ansäuern der alkalischen Mutterlauge fiel etwas unveränderte Piperinsäure aus, die ich durch Ausäthern zurückgewann (0,3 g). Auf die angegebene Weise konnten aus 40 g Piperinsäure 26 g reinen Äthylesters erhalten werden. F. P. 78°.

10 g Piperinsäureäthylester (1 Mol),
10,5 g Malonester (1½ Mol),
1 g Natrium (1 Mol)

wurden in 52 ccm Benzol 7 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, wobei die Lösung sich allmählich braun färbte und aller Malonester in Lösung ging. Nach dem Erkalten hatte sich eine breiige Masse ausgeschieden, die mit nadelförmigen, kristallartigen Gebilden durchsetzt war. Versuche von Paul Weissheimer[1]) haben ergeben, dass letztere von einer Lösung des Natriummalonesters in heissem Benzol herrühren. Ich saugte daher die aus Natriummalonester bestehenden Nadeln ab und wusch mit kaltem Benzol nach. (Erhalten: 2,7 g.) Die Substanz war in Wasser unter Ölausscheidung löslich und, auf dem Platinblech erhitzt, hinterliess sie einen erheblichen Rückstand, ein Beweis dafür, dass eine Natriumverbindung vorlag. Ich nahm nunmehr die Gesamtmenge in Wasser auf und kochte die bereits alkalisch reagierende Lösung zur Verseifung mit alkoholischer Kalilauge. Nach dem Verjagen des Alkohols fiel beim Ansäuern ein geringer weisser Niederschlag aus, der abfiltriert und auf dem Thonteller abgepresst wurde. Die so erhaltene Säure war löslich in

1) P. Weissheimer, Dissertation, Halle 1905.

Soda und entfärbte eine alkalische Permanganatlösung sofort. Ihr Schmelzpunkt lag bei 215°, so dass die Anwesenheit von unveränderter Piperinsäure, wenn auch hierbei nur in sehr geringen Mengen, nachgewiesen werden konnte. Die durch Ausäthern der saueren Lösung gewonnenen Kristalle gaben beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, wie zu erwarten, eine deutliche Reaktion auf Malonsäure.

Das von den nadelförmigen Gebilden befreite Benzolfiltrat schüttelte ich kräftig mit verdünnter Schwefelsäure durch, hob die Benzolschicht ab und brachte das Lösungsmittel zum Verdunsten. Es blieb ein gelbes, mit Kristallen durchsetztes Öl zurück, das ich durch Absaugen isolierte.

Ausbeute an Kristallen: 2,7 g.
Ausbeute an Öl: 11,0 g.

Der erhaltene feste Körper schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 77° und erwies sich somit als unveränderter Piperinsäureester.

Beim Kochen des Öles mit alkoholischer Kalilauge schied sich ein weisser Niederschlag, wahrscheinlich piperinsaures Kalium, aus. Das Salz wurde abfiltriert (0,6 g) und dann mit Salzsäure versetzt, wobei es sich gelb färbte. Hierdurch gewann ich 0,45 g freie Piperinsäure, die bei 214—215° schmolz. Das alkalische Filtrat gab beim Ansäuern ein braunes klebriges Harz, das nach dem Abpressen auf dem Thonteller und dem Umkristallisieren aus Alkohol weitere 0,1 g Piperinsäure vom Schmelzpunkt 215° lieferte.

Nachdem auf die angegebene Weise das unverändert gebliebene Ausgangsprodukt isoliert worden war, schüttelte ich zur Gewinnung der durch Anlagerung entstandenen Substanz die saure Lösung zunächst mit Äther und dann mit Essigäther durch. Diese Lösungsmittel liessen nach dem Verdunsten 3 g eines gelben Lackes zurück, den ich im Schwefelsäurebade längere Zeit auf 160° erhitzte. Als keine Kohlensäureentwickelung mehr zu beobachten war, nahm ich die erhaltenen 2,2 g braunen Harzes in Soda-

lösung auf und entfernte durch Ausäthern die etwa vorhandenen alkalischen Bestandteile. Beim Ansäuern schied sich wiederum eine braune harzige Masse aus, die ich durch Ausäthern isolierte. Der erhaltene braune Lack (1,4 g) zeigte selbst nach längerem Stehen im Exsiccator keine Neigung zu kristallisieren.

Da auf dem eingeschlagenen Wege ein Anlagerungsprodukt nicht gewonnen werden konnte, so wiederholte ich den Versuch mit denselben Gewichtsmengen und arbeitete das Reaktionsgemisch nach den beim Phenyl-$\beta\gamma$-crotonester gegebenen Vorschriften auf. Nach sechsstündigem Erhitzen von 10 g Piperinsäureester, 1 g Natrium und 10,5 g Malonester in 52 ccm Benzol war wieder aller Natriummalonester in Lösung gegangen. Die Hauptmenge des Benzols wurde möglichst zum Verdunsten gebracht und der Rückstand mit 77 g 50prozentiger Kalilauge und Alkohol 14 Tage bei Zimmertemperatur zur Verseifung gestellt. Beim Ansäuern nach dem Abdunsten des Alkohols fiel ein gelber Niederschlag aus, der sich durch seinen Schmelzpunkt 217° als unveränderte Piperinsäure zu erkennen gab. (Ausbeute: 2,2 g.) Die Ausätherung lieferte 8 g eines gelben Öles, in dem sich nach einiger Zeit Kristalle abschieden. Wegen ihrer geringen Menge und der Schwierigkeit, sie von anhaftendem Harz zu befreien, musste von ihrer Untersuchung abgesehen werden.

Durch Nachschütteln mit Essigäther konnte ich geringe Mengen durch gelbes Öl verunreinigter Malonsäurekristalle gewinnen, die durch die bekannte Kleemannsche Reaktion identifiziert wurden.

Das aus Äther erhaltene, allmählich zu einem festen Lack erstarrte Öl wurde zur Abspaltung von Kohlendioxyd längere Zeit auf 160° erhitzt und dann in Sodalösung aufgenommen. Nach dem Ausäthern der alkalischen Bestandteile übersättigte ich mit verdünnter Salzsäure und gewann durch abermaliges Ausäthern wiederum einen braunen Lack, der weder nach längerer Zeit kristallinisch erstarrte, noch

sich durch Umkristallisieren aus einem Lösungsmittel reinigen liess.

Zur Bestätigung meiner Beobachtungen setzte ich einen dritten Versuch mit 5 g Piperinsäureester, 0,5 g Natrium und 5,2 g Malonester in 26 ccm Benzol an. Das Reaktionsgemenge wurde nach dem Verjagen des Benzols durch 3stündiges Kochen mit 10 g 50prozentiger Kalilauge und Alkohol verseift. Beim Ansäuern schied sich auch hier gelbe, unveränderte Piperinsäure aus, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 217° schmolz. Auf dieselbe Weise, wie bei dem oben beschriebenen Versuch gewann ich 4 g des gelben Öles und 0,2 g Malonsäure. Ebenso wenig wie vorher liess sich jedoch aus dem Öl nach dem Abspalten von Kohlensäure ein kristallisierendes Reaktionsprodukt abscheiden.

5. Anlagerung von Natriummalonester an $\alpha\beta$-Hydropiperinsäureäthylester.

Ein Reaktionsgemisch aus

7,7 g	$\alpha\beta$-Hydropiperinsäureäthylester	(1 Mol.),
7,5 g	Malonester	($1^1/_2$ Mol),
0,71 g	Natrium	(1 Mol)

in 37,5 ccm Benzol zeigte in der Kälte keine Veränderung. Erst beim Erhitzen auf dem Wasserbade färbte sich die Lösung braun, und nach siebenstündigem Kochen am Rückflusskühler war aller Natriummalonester in Lösung gegangen. Alsdann wurde das Benzol möglichst abdestilliert und der Rückstand mit 55 g 50prozentiger Kalilauge unter Zusatz von Alkohol bis zur Bildung einer homogenen Lösung zur Verseifung gestellt. Nach mehreren Wochen brachte ich den Alkohol zum Verdunsten und säuerte die alkalische Lösung mit verdünnter Salzsäure an. Durch Ausäthern gewann ich 13 g eines zähflüssigen braunen Öles, das sich in Soda unter Kohlensäureentwickelung löste und gegen Permanganat ziemlich beständig war. Im

Exsiccator erstarrte es zu einem festen Lack, in dem sich nach einiger Zeit nadelförmige Kristalle in Büscheln auszuscheiden begannen. Durch Verreiben dieser Kristalle in dem Lack bildete sich eine gelbweisse, feste Masse, die sich jedoch zur Reinigung weder aus Wasser, Alkohol, Äther, Benzol und Ligroïn umkristallisieren liess. Eine Äquivalentgewichtsbestimmung der vermutlich erhaltenen rohen Trikarbonsäure ergab nachstehende Werte.

0,2201 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 17,35 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,10743.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_8$:	Gefunden:
108	118.

Um Kohlensäure abzuspalten und auf diese Weise zu einer gesättigten Dikarbonsäure zu gelangen, erwärmte ich die Substanz längere Zeit im Schwefelsäurebade auf 165°. Bei 80° begann sie bereits zu schmelzen, bei 110° zeigte sich Kohlendioxydentwickelung. Der braune harzige Rückstand wurde in Soda aufgenommen und durch Kochen mit Tierkohle von Verunreinigungen befreit. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und dem Abpressen auf dem Thonteller in glänzenden weissen Blättchen aus heissem Wasser kristallisierte. Die letzten Reste Dikarbonsäure wurden durch Ausäthern gewonnen. Ausbeute 5,5 g.

Die reine Säure schmilzt bei 125°, sie ist leicht löslich in Alkohol, Äther, heissem Chloroform, Benzol und Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser, unlöslich in Petroläther. Aus Benzol und Chloroform kristallisiert die Säure in rhombischen Blättchen, gegen eine alkalische Permanganatlösung zeigt sie sich beständig.

0,2637 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 17,37 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,1074.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_6$:	Gefunden:
140	141.

0,1862 g Substanz gaben 0,4065 g CO_2 und 0,0970 g H_2O.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_6$:	Gefunden:
C = 60,00%	C = 59,54%
H = 5,71%	H = 5,83%.

6. $\beta\gamma$-Hydropiperinsäureäthylester und Natriummalonester.

Nach sechsstündigem Kochen eines Reaktionsgemisches aus

4 g $\beta\gamma$-Hydropiperinsäureäthylester (1 Mol),
3,9 g Malonester ($1^1/_2$ Mol),
0,37 g Natrium (1 Mol)

in 20 ccm Benzol waren in der braungefärbten Lösung keine Natriummalonester-Teilchen mehr zu sehen. Das Benzol wurde abdestilliert und der Rückstand in der üblichen Weise mit 28 g 50prozentiger Kalilauge und Alkohol während mehreren Wochen bei Zimmertemperatur verseift. Beim Ansäuern nach dem Abdunsten des Alkohols schied sich ein weisser Niederschlag aus, der nach dem Umkristallisieren aus wasserhaltigem Weingeist unscharf bei ca. 68° schmolz. (Ausbeute 2,7 g.) Eine alkalische Permanganatlösung wurde durch eine geringe Probe der Substanz entfärbt, die auf dem Platinblech unter Aufschäumen schmolz und schliesslich, ohne Rückstand zu lassen, verbrannte. Da vermutlich unveränderte $\beta\gamma$-Hydropiperinsäure vorlag, wurde zunächst versucht, sie in reinem Zustand zu gewinnen. Nach Fittig[1]) löste ich eine Probe der Säure in möglichst wenig Chloroform, dem das gleiche Volumen Ligroïn

1) Fittig, Liebigs Annalen 227, 33.

zugesetzt wurde. Die ausgeschiedenen Verunreinigungen wurden abfiltriert, die Lösungsmittel abgedunstet und der Rückstand aus heissem Ligroïn umkristallisiert. Die so in langgestreckten, blättchenförmigen Kristallen erhaltene Säure schmolz bei 73°. Eine Äquivalentgewichtsbestimmung der einmal aus wasserhaltigem Alkohol umkristallisierten Säure gab nachstehende Werte.

0,1242 g Substanz verbrauchten zur Neutralisation 5,95 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,09489.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
220	220.

Da der ermittelte Schmelzpunkt trotz des Umkristallisierens einige Grade tiefer lag, als in der Litteratur angegeben wird, so reinigte ich zum Vergleich eine Probe der rohen $\beta\gamma$-Hydropiperinsäure, die zur Darstellung ihres Äthylesters verwandt worden war, auf die oben angegebene Weise. Auch ihr Schmelzpunkt wurde bei 73° beobachtet. Zur weiteren Identifizierung stellte ich nach den Angaben von Fittig[1]) das Dibromid der zurückgewonnenen $\beta\gamma$-Hydropiperinsäure dar. 0,2 g der Säure wurden in Schwefelkohlenstoff suspendiert und unter Eiskühlung 2,3 ccm, das heisst die berechnete Menge, einer Lösung von Brom in trockenem Schwefelkohlenstoff tropfenweise zugesetzt, die auf 50 ccm 1 ccm Brom enthielt. Das ausgeschiedene Produkt wurde mit Schwefelkohlenstoff gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Der Schmelzpunkt des Dibromids lag, wie in der Litteratur angegeben, bei 140 141°. Eine alkalische Permanganatlösung wurde von der bromierten Säure nicht mehr entfärbt. Somit ist nachgewiesen, dass die zurückgewonnenen 3 g Substanz wirklich aus $\beta\gamma$-Hydropiperinsäure bestanden.

Das eventuell gebildete Anlagerungsprodukt war in der von der ausgeschiedenen Hydropiperinsäure abfiltrierten

1) Fittig, Liebigs Annalen 227, 35.

Lösung zu suchen. Das Filtrat wurde daher ausgeäthert, und ich erhielt aus Äther 0,5 g eines gelben Öles, das mit wenig nadelförmigen Kristallen durchsetzt war, aus Essigäther 0,4 g einer kristallinischen Säure, die ich durch die Kleemannsche Reaktion als Malonsäure identifizierte.

Zur Abspaltung von Kohlensäure erwärmte ich das gewonnene Öl auf 140—160°, bis keine Gasentwickelung mehr zu beobachten war, kochte den Rückstand mit Wasser auf und filtrierte von den Verunreinigungen ab. Nach längerem Stehen schieden sich in der wässerigen Lösung langgestreckte, blättchenförmige Kristalle aus, die jedoch noch durch etwas braunes Harz verunreinigt waren. Der Schmelzpunkt dieser Substanz lag bei 123°, also nur 2° tiefer, als derjenige der durch Anlagerung von Natriummalonester an $\alpha\beta$-Hydropiperinsäure entstandenen Dikarbonsäure. Eine alkalische Permanganatlösung wurde nur in geringem Masse und auch dann noch sehr langsam von der Säure entfärbt.

0,0612 g roher Säure verbrauchten zur Neutralisation 4,28 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,09486.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_{14}H_{16}O_4$:	Gefunden:
140	150.

Eine eingehendere Untersuchung des Anlagerungsproduktes war wegen der geringen Menge, in der es erhalten wurde, leider nicht möglich. Immerhin lässt sich aus den Beobachtungen der Schluss ziehen, dass in ganz geringem Masse auch bei der $\beta\gamma$-Hydropiperinsäure eine Anlagerung des Natriummalonesters stattfindet. Schmelzpunkt und Äquivalentgewichtsbestimmung der hierbei erhaltenen Substanz deuten darauf hin, dass eine Identität mit der aus $\alpha\beta$-Hydropiperinsäure und Natriummalonester gebildeten Dikarbonsäure vorliegt.

7. Chinolylakrylsäuremethylester und Natriummalonester.

Es wurden 6 g Chinolylakrylsäuremethylester (1 Mol), 7,25 g Malonester ($1^1/_2$ Mol) und 0,65 g Natrium (1 Mol) in 37 ccm Benzol 7 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Während dieser Zeit färbte sich die Lösung braun und aller Natriummalonester verschwand, ein Zeichen, dass eine Reaktion eingetreten war. Es war mir jedoch nicht möglich, auf dem gewöhnlichen Wege das Reaktionsprodukt zu isolieren, denn nach der Verseifung bei Zimmertemperatur mit 55 g fünfzigprozentiger Kalilauge und dem Ausziehen der angesäuerten Lösung mit Äther und Essigäther erhielt ich nur geringe Mengen eines braunen Lackes. Zwar schieden sich hierin nach einiger Zeit kleine Kristalle aus, doch konnten sie weder durch Abpressen auf dem Thonteller noch durch Absaugen von anhaftendem Öl befreit werden.

8. Phenylparaconsäureäthylester und Natriummalonester.

20 g von F. A. Kahlbaum in Berlin bezogenes Phenylparaconsaures Äthyl (1 Mol) erwärmte ich mit 17,4 g Malonester ($1^1/_{10}$ Mol) und 2,3 g Natrium (1 Mol) in 87 ccm Benzol so lange auf dem Wasserbade, bis aller Natriummalonester in Lösung gegangen war. Nach dem Abdestillieren des Benzols wurde das Reaktionsgemisch durch dreistündiges Kochen mit 40 g 50prozentiger Kalilauge verseift. Hierbei bildete sich eine gelbbraune, an den Kolbenwänden haftende Masse. Der für die Verseifung zugesetzte Alkohol wurde abdestilliert, die Lösung angesäuert und das ausgeschiedene rotbraune Öl in Äther aufgenommen. Alsdann schüttelte ich nochmals mit Essigäther durch und gewann auf diese Weise 0,8 g einer blättchenförmig kristallisierenden Substanz, die nach dem Abpressen auf dem Thonteller und dem Umkristallisieren aus wenig heissem Wasser bei un-

gefähr 180° schmolz. Der Äther hingegen liess nach dem Verdunsten einen Lack zurück, in dem allmählich kleine Nadeln auskristallisierten.

Die durch Essigäther isolierte Substanz gab weder beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat eine Malonsäurereaktion, noch trat auf Zusatz von Eisenchlorid zu ihrer alkoholischen Lösung eine Färbung auf. Gegen Kaliumpermanganat zeigte sie sich beständig. Zweifellos war also eine gesättigte Säure entstanden, deren Eigenschaft, beim Erhitzen auf dem Platinblech zum Husten reizende Dämpfe zu entwickeln, die Anwesenheit von Bernsteinsäure vermuten liess. Diese Annahme wurde durch eine Elementaranalyse und eine Äquivalentgewichtsbestimmung bestätigt.

0,2247 g Substanz gaben 0,3314 g CO_2 und 0,1070 g H_2O.

Berechnet für $C_4H_6O_4$:	Gefunden:
C = 40,68%	C = 40,22%
H = 5,08%	H = 5,33%.

0,1095 g Säure verbrauchten zur Neutralisation 17,15 ccm $Ba(OH)_2$ vom Faktor 0,10743.

Äquivalentgewicht.

Berechnet für $C_4H_6O_4$:	Gefunden:
59,0	59,4.

Der durch Ausäthern gewonnene Lack wurde zur Abspaltung von Kohlensäure längere Zeit auf 160° erhitzt, wobei sich ein stechender Geruch bemerkbar machte, und ich erhielt 18 g eines zähen braunen Rückstandes, der in Soda vollkommen löslich war. Die Ausätherung der von alkaliunlöslichen Bestandteilen befreiten und dann angesäuerten Lösung lieferte wiederum einen gelben Lack, in dem sich allmählich Kristalle ausschieden. Durch Ausziehen mit kochendem Wasser erhielt ich dann nach dem Eindampfen ein gelbes Öl, das nach einiger Zeit kristalli-

sierte. Eine weitere Untersuchung dieser bei ca. 168° unscharf schmelzenden und vermutlich noch nicht einheitlichen Substanz war für die vorliegende Arbeit von keinem Interesse.

9. Allylaceton und Natriummalonester.

Natriummalonester, gebildet aus 24,4 g Malonester ($1^1/_2$ Mol) und 2,4 g Natrium (1 Mol) wurde zunächst in 125 ccm Benzol eine Viertelstunde auf dem Wasserbade erwärmt, um festzustellen, ob die entstandenen Nudeln eine Veränderung erlitten. Es wurde jedoch nur ein Zusammensintern beobachtet, im Übrigen blieb der Natriummalonester unverändert. Auch nach Zusatz von 10 g Allylaceton (1 Mol) und darauffolgendem 7stündigem Erwärmen trat keine Änderung ein. Das Reaktionsgemenge wurde dann unter Eiskühlung mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt und die abgehobene Benzolschicht über Chlorcalcium getrocknet. Die Hauptmenge des Benzols wurde durch Abdestillieren in einem mit Siedeaufsatz versehenen Kolben entfernt und der erhaltene Rückstand unter gewöhnlichem Druck fraktioniert. Zunächst fing ich nur 2 Fraktionen, die eine von 85—190°, die andere von 190—195° auf. Jede von ihnen wurde dann noch einmal für sich destilliert, und ich erhielt auf diese Weise aus Fraktion I:

26 g	Benzol	S. P. 80— 88°
5,5 g	wasserhelle Flüssigkeit	88—120°
6,7 g	„ „	120—190°
4,8 g	Malonester	190—198°
1,2 g	braunes Harz	

Aus Fraktion II:

12,4 g	Malonester	S. P. 190—198°
1,4 g	braunes Harz.	

Fraktion I ergab demnach 12,2 g Substanz vom Siedepunkt 88—190°, die in ihrer Hauptmenge wohl aus Allylaceton vom Siedepunkt 128—130° neben mitgerissenem Benzol und Malonester bestand. Ausserdem gaben beide Fraktionen 17,2 g Malonester (S. P. 190—198) zurück, während 2,6 g Substanz verharzten.

Da die Siedepunkte des Benzols und Allylacetons zu nahe bei einander liegen, um eine genügende Trennung dieser beiden Flüssigkeiten durch Fraktionieren herbeiführen zu können, wiederholte ich den Anlagerungsversuch unter denselben Gewichtsverhältnissen, indem ich ein niedriger siedendes Lösungsmittel benutzte. Zur Anwendung kamen 122 ccm Äther, der vorher sorgfältig getrocknet war; im Übrigen aber wurde genau verfahren, wie oben angegeben. Die Fraktionierung des nach dem Abdampfen des Äthers erhaltenen Rückstandes ergab:

1.	5,1 g	wasserhelle Flüssigkeit	S. P. 30—120°
2.	12,5 g	„ „	120—192°
3.	16,2 g	Malonester	192—205°
4.	2,3 g	braunes Harz.	

Alle drei Fraktionen destillierte ich hierauf jede noch einmal für sich. Was aus 1 oberhalb 120° überging, wurde mit 2 vereinigt, und was aus 2 oberhalb 190° destillierte, zu 3 gefügt. Auf diese Weise gelang es,

1.	7 g	Allylaceton	S. P. 120—138°
2.	3 g	Zwischenlauf	S. P. 138—190°
3.	18,5 g	Malonester	S. P. 190—200°

neben 2,9 g Harz von angewandten 10 g Allylaceton und 24,4 g Malonester zurückzugewinnen. Auch beim zweiten Versuch traten keine höher siedende Produkte auf, ein Zeichen, dass eine Anlagerung nicht stattgefunden hatte.

10. Trimethylaethylen und Natriummalonester.

Ein Reaktionsgemisch, bestehend aus 10,9 g Trimethylaethylen (1 Mol), 25 g Malonester (1 Mol) und 3,6 g Natrium (1 Mol) in 125 ccm Benzol, zeigte nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade am Rückflusskühler keine Veränderung des gebildeten Natriummalonesters. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Trimethylaethylens (36°) musste darauf verzichtet werden, das Ausgangsmaterial annähernd quantitativ zurückzugewinnen, und ich beschränkte mich darauf, den angewandten Malonester möglichst zu isolieren, um nachzuweisen, dass Anlagerungsprodukte nicht entstanden seien. Zu diesem Zweck schüttelte ich zunächst mit verdünnter Schwefelsäure durch und trocknete die abgehobene Benzolschicht mit Chlorcalcium. Der nach dem Abdampfen des Benzols im Vakuum destillierte Rückstand gab von 100—117° bei 17 mm Druck 21,5 g wasserheller Flüssigkeit, während im Destillierkolben 1,2 g braunes Harz zurückblieben. Zur Feststellung des Siedepunktes wurde die erhaltene Fraktion nochmals unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die gesamte Flüssigkeit bei 190—195°, dem Siedepunkt des Malonesters, überging. Auch bei der zweiten Destillation bildeten sich geringe Mengen braunen Harzes, während höher siedende Bestandteile nicht ermittelt wurden.

Bei einer Wiederholung des Versuches unter denselben Gewichtsverhältnissen in ätherischer Lösung traten ebenfalls keine Reaktionsprodukte auf. Um jedoch etwaige, durch Verdunsten des Trimethylaethylens eingetretene Substanzverluste auszugleichen, setzte ich dem Reaktionsgemisch nach dreistündigem Erhitzen weitere 5 g Trimethylaethylen zu. Durch Aufarbeiten in der oben beschriebenen Weise gelang es mir, 20,6 g Malonester (S. P. 190—195°) zurückzugewinnen, während 1,5 g Substanz verharzten.

Blinder Versuch mit Natriummalonester.

Da bei den vorhergehenden Versuchen der angewandte Malonester nur mit einem Verlust von 3—4 g

zurückerhalten wurde, suchte ich zu ermitteln, ob der fehlerhaften Ausbeute eine chemische Reaktion zu Grunde liege, oder ob sie eine Folge der Versuchsanordnungen sei. Zu diesem Zweck erwärmte ich 25 g Malonester und 3,6 g Natrium in 125 ccm Benzol während 6 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Genau wie früher wurde nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, die Benzolschicht abgehoben und die sauere Lösung ausgeäthert. Benzol und Äther wurden mit Chlorcalcium getrocknet und dann möglichst abdestilliert. Die Fraktionierung des Rückstandes unter gewöhnlichem Druck ergab:

1. 20,3 g Malonester
2. 1,5 g braunes Harz.

Der beobachtete Verlust von 4,7 g Malonester scheint demnach eine Folge der Versuchsbedingungen zu sein, und es lässt sich erwarten, dass er in annähernd gleicher Grösse bei allen Anlagerungsversuchen auftreten wird.

11. Amylen und Natriummalonester.

10,9 g Amylen (1 Mol), 25 g Malonester (1 Mol), 3,6 g Natrium (1 Mol) in 125 ccm Benzol wurden 7 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Wegen des niedrigen Siedepunktes des Amylens trug ich durch weiteren Zusatz von 5 g Ausgangsprodukt dafür Sorge, dass durch Verdunsten eingetretene Substanzverluste ausgeglichen wurden. Die weitere Aufarbeitung des Gemisches geschah nach den beim Trimethylaethylen gegebenen Vorschriften, und ich gewann

20,1 g Malonester (S. P. 190—195°) und
1,6 g braunes Harz zurück.

12. Anethol und Natriummalonester.

Nach sechsstündigem Erhitzen von 23 g Anethol (1 Mol), 25 g Malonester (1 Mol) und 3,6 g Natrium in 125 ccm Benzol war keine wesentliche Veränderung des

gebildeten Natriummalonesters zu bemerken. Durch Aufarbeiten in bekannter Weise erhielt ich einen Rückstand, der bei der Vakuumdestillation 2 Fraktionen, die eine von 115—150°, die andere von 150—180° bei 20 mm Druck ergab. Im Kolben blieben 0,7 g Harz zurück. Beide Fraktionen wurden dann unter gewöhnlichem Druck nochmals destilliert, und ich gewann aus I:

23,7 g Malonester S. P. 190—215°

aus II:

14,3 g Anethol S. P. 215—234°

Rückstand: 1,5 g braunes Harz.

13. Styrol und Natriummalonester.

16,2 g durch Destillation von Metastyrol frisch gewonnenen Styrols wurden mit 27,5 g Malonester ($1^1/_{10}$ Mol) und 3,6 g Natrium (1 Mol) in 137 ccm Benzol 7 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, ohne dass eine Veränderung des Natriummalonesters eintrat. Die in gewohnter Weise ausgeführte Aufarbeitung ergab durch Destillation des nach dem Abdunsten des Benzols und Äthers isolierten Rückstandes im Vakuum bei ca. 17 mm folgende Fraktionen:

1. Vorlauf	S. P. 40— 62°	6,2 g
2. Vorlauf	62— 90°	8,1 g
1. Fraktion	90— 96°	12,1 g
Zwischenlauf	96—104°	2,7 g
2. Fraktion	104—106°	1,5 g

Da aus dieser Destillation sich nicht ersehen liess, wieviel von dem Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden konnte, vereinigte ich die Vorläufe mit der 1. Fraktion und dem Zwischenlauf, um sie bei gewöhnlichem Druck nochmals zu fraktionieren. Auf diese Weise erhielt ich:

6,7 g Substanz vom Siedepunkt 130—175°

22,0 g Malonester S. P. 175—198°

neben einem geringen harzigen Rückstand.

Allem Anscheine nach hatte also eine Anlagerung nicht stattgefunden, und um mit Sicherheit festzustellen, dass sich die zu erwartende Säure nicht gebildet hatte, wiederholte ich den Versuch mit 8,1 g Styrol, 13,8 g Malonester und 1,8 g Natrium in 69 ccm Bezol. Nach sechsstündigem Erhitzen und dem Abdampfen des Benzols wurde das Reaktionsgemisch mit der vierfachen zur Verseifung des Malonesters berechneten Menge fünfzigprozentiger Kalilauge und Alkohol bis zur Bildung einer homogenen Lösung 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Als nach dieser Zeit der Alkohol zum Ver dunsten gebracht wurde, machte sich ein deutlicher Geruch nach Styrol bemerkbar, und beim Übersättigen der alkalischen Lösung schied sich eine geringe Menge braunen Harzes aus, von dem abfiltriert wurde. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Äther und Essigäther erhielt ich aus diesen Lösungsmitteln eine geringe Menge durch etwas gelbes Öl verunreinigter Kristalle. In beiden Proben der gewonnenen Substanz konnte ich durch die Kleemannsche Reaktion Malonsäure nachweisen, auch schmolz die aus wenig Wasser umkristallisierte Säure bei 132°. Beim Erhitzen spaltete sie Kohlensäure ab, und es trat ein intensiver Geruch nach Essigsäure auf.

Eine Anlagerung von Natriummalonester an Styrol erscheint somit unter den angegebenen Bedingungen ausgeschlossen, da neben geringen Mengen Malonsäure ein Reaktionsprodukt nicht isoliert werden konnte.

14. Carven und Natriummalonester.

Beim sechsstündigen Erhitzen von 20 g Carven (1 Mol), 25,8 g Malonester ($1^1/_{10}$ Mol) und 3,5 g Natrium (1 Mol) in 129 ccm Benzol hatte sich die Lösung braun gefärbt, wenn auch die Hauptmenge des Natriummalonesters unverändert blieb. Nach dem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure wurde wie gewöhnlich die

Benzolschicht abgehoben, das Benzol möglichst abdestilliert und der Rückstand mit 144 g fünfzigprozentiger Kalilauge und Alkohol auf mehrere Wochen bei Zimmertemperatur zur Verseifung gestellt. Beim Abdunsten des Alkohols war ein Geruch nach Carven bemerkbar, und die Ausätherung der alkalischen Lösung ergab 0,5 g eines gelben, ebenfalls nach Carven riechenden Öles. Als angesäuert wurde, fiel kein Niederschlag aus, und durch Ausschütteln mit Äther und Essigäther konnten einesteils nur 0,5 g eines braunen Lackes, anderenteils nur 0,5 g durch gelbes Öl verunreinigter Malonsäure gewonnen werden, deren Anwesenheit ich durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat feststellte.

Auf eine weitere Untersuchung der geringen Mengen sauerer Produkte wurde verzichtet, da augenscheinlich durch Anlagerung keine neue Säure entstanden war.

15. Cineol und Natriummalonester.

Der Natriummalonester in einem Reaktionsgemenge, bestehend aus 27,5 g Malonester ($1^1/_{10}$ Mol), 24 g Cineol (1 Mol) und 3,6 g Natrium (1 Mol) in 137 ccm Benzol zeigte auch nach sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine merkliche Veränderung. Er wurde durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, die ausgeschiedene Benzolschicht wurde abgehoben und die sauere Lösung mit Äther ausgezogen. Benzol und Äther liessen nach dem Verdampfen einen Rückstand, der bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck folgende Fraktionen lieferte:

1.	23,7 g	Vorlauf	S. P. 90—160°
2.	25,1 g	Fraktion I	160—180°
3.	7,1 g	Zwischenlauf	180—185°
4.	7,8 g	Fraktion II	185—194°
5.	0,9 g	Harz.	

Schon beim Vorlauf machte sich ein deutlicher Geruch nach Cineol bemerkbar, der bei Fraktion I noch intensiver auftrat. Auch ging die Hauptmenge dieser Fraktion zwischen 176—177°, dem Siedepunkt des Cineols, über.

Um das Ausgangsprodukt möglichst zurückzugewinnen, versuchte ich das Cineol nach Gildemeister-Hoffmann[1]) als Hydrobromid durch Einleiten von trockenem Bromwasserstoff abzuscheiden. Zu diesem Zweck verdünnte ich die erhaltenen Fraktionen mit ihrem gleichen Volumen Petroläther und verfuhr im Übrigen nach den an der angeführten Stelle gegebenen Vorschriften. Aus allen Fraktionen fiel ein weisser Niederschlag aus, in erheblichen Mengen jedoch nur aus Fraktion I. Leider war das Wägen des abgeschiedenen Cineolhydrobromids nicht möglich, da es sich an der Luft sofort zersetzte, und ich musste somit darauf verzichten, das Ausgangsmaterial auf diese Weise quantitativ zurückzugewinnen.

Ein zweiter Versuch mit 18,1 g Cineol (1 Mol), 19,7 g Malonester ($1^1/_{10}$ Mol) und 2,7 g Natrium (1 Mol) wurde nach der bereits wiederholt beschriebenen Methode zur Isolierung der durch Anlagerung vielleicht entstandenen Karbonsäure ausgeführt. Nach sechsstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und dem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure, wurde von der abgehobenen Schicht des Benzol möglichst abdestilliert. Den Rückstand stellte ich mit 104 g fünfprozentiger Kalilauge und Alkohol bei Zimmertemperatur zur Verseifung und entfernte den Alkohol nach mehreren Wochen durch Abdunsten, wobei der Geruch nach Cineol wahrnehmbar war. Die Ausätherung der alkalischen Lösung liess nur wenige Tropfen eines gelben Öles zurück, während nach dem Ansäuern durch Schütteln mit Essigäther 4,5 g einer kristallinischen Substanz erhalten wurden, die jedoch durch etwas anhaftendes Öl verunreinigt war. Mittels der Kleemanschen Reaktion wurde

1) Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 241.

die Anwesenheit von Malonsäure festgestellt und somit bewiesen, dass eine Anlagerung nicht stattgefunden hatte.

16. Carvon und Natriummalonester.

Beim Erhitzen von 23,6 g Carvon (1 Mol), 27,5 g Malonester ($1^1/_{10}$ Mol) und 3,6 g Natrium (1 Mol) in 137 ccm Benzol war nach 3 Stunden aller Natriummalonester zu einer braunroten Flüssigkeit in Lösung gegangen, aus der sich beim Erkalten haarförmige Gebilde ausschieden. Nach dem Durchschütteln mit verdünnter Schwefelsäure hob ich die Benzolschicht ab und ätherte die sauere Lösung aus. Benzol wie Äther wurden über Chlorcalcium getrocknet und dann abdestilliert. Die Vakuumdestillation der vereinigten Rückstände gab bei ca. 20 mm folgende Fraktionen:

Vorlauf	hell, dünnflüssig	3,3 g	
1. Fraktion	„ „	27,6 g	S. P. 90—160°
2. Fraktion	gelbgrün, dickflüssig	11,9 g	160—198°
Rückstand	braunes Harz	3,5 g	

Die erste Fraktion, ihrem Siedepunkte nach hauptsächlich aus Malonester bestehend, wurde unter gewöhnlichem Druck nochmals fraktioniert.

Vorlauf	farblos	0,3 g	S. P. 20—199°
Hauptfraktion	„	17 g	199—210°
Nachlauf	grünlich	8,8 g	210—225°
Rückstand	Harz	0,9 g.	

Da Carvon erst bei 225° siedet, so konnte angenommen werden, dass es in seiner Hauptmenge in der 2. Fraktion der Vakuumdestillation enthalten sein musste. Gildemeister-Hoffmann[1]) geben ein bequemes Mittel an, Carvon von Beimengungen zu isolieren. 20 Teile

1) Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle, S. 223.

carvonhaltige Fraktion werden mit 5 Teilen Weingeist und einem Teil Ammoniak vom spez. Gewicht 0,96 vermischt. In diese Lösung wird bis zur Sättigung Schwefelwasserstoff eingeleitet, wobei das Carvon als weisses, beständiges Schwefelwasserstoffcarvon ausfällt.

Um das Ausgangsprodukt möglichst quantitativ wiederzugewinnen, behandelte ich sowohl die Fraktionen der Vakuumdestillation, wie diejenigen der Destillation unter gewöhnlichem Druck, die wahrscheinlich auch mitgerissenes Carvon enthielten, auf die eben angegebene Weise. Es lieferten:

1. Die Hauptfraktion der Destillation unter gewöhnlichem Druck . 1,8 g Schwefelwasserstoffcarvon,
2. ihr Nachlauf 4,2 g.

Als ich versuchte, auch aus Fraktion 2 der Vakuumdestillation das darin enthaltene Carvon auszufällen, schied sich beim Einleiten von H_2S nur ein gelbes Öl ab, so dass es nicht möglich war, auf diesem Wege alles Carvon quantitativ zurückzuerhalten.

27,5 g Malonester, 3,6 g Natrium und 23,6 g Carvon in 137 ccm Benzol wurden wiederum bis zur vollständigen Lösung alles Natriummalonesters mit einander erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Benzols erwärmte ich den Rückstand mit 65 g fünfzigprozentiger Kalilauge und Alkohol mehrere Stunden zur Verseifung, brachte dann den Alkohol zum Verdunsten und schüttelte die mit verdünnter Salzsäure abgestumpfte Lösung, die jedoch noch alkalische Reaktion zeigte, mit Äther durch. So wurden 7 g eines braunen, nach Carvon riechenden Öles gewonnen. Die Ausätherung der nunmehr angesäuerten Lösung liess 16 g eines braunen Lacks zurück, während ich durch Ausschütteln mit Essigäther 0,9 g einer durch gelbes Öl verunreinigten, kristallinischen Substanz gewann, die als Malonsäure identifiziert wurde, da sie beim Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid die bekannte Reaktion gab.

Zur Abspaltung von Kohlensäure erhitzte ich den erhaltenen Lack so lange auf 160°, bis keine Gasblasen mehr entwichen und nahm ihn dann in Sodalösung auf. Etwas ungelöst bleibendes Harz wurde durch Ausäthern entfernt. Nach dem Übersättigen mit verdünnter Salzsäure schüttelte ich wiederum mit Äther durch und erhielt schliesslich einen Lack, aus dem sich keine kristallinische Substanz abscheiden liess.

Ein dritter Versuch, der mit denselben Mengen ausgeführt wurde, verlief in seinen Hauptzügen wie der oben angegebene. Zum Unterschiede schüttelte ich diesesmal nach dem Abdestillieren des Benzols das Reaktionsgemisch zur Gewinnung eventuell entstandener Phenole wiederholt mit fünfprozentiger Kalilauge durch, ohne dass es mir gelungen wäre, grössere Mengen von ihnen nachzuweisen.

Lebenslauf.

Am 1. August 1880 bin ich Ernst Richard Wilhelm Strunck, als Sohn des Kaufmanns Richard Strunck und seiner Ehefrau Clara, geb. Winkhaus zu Schaerbeek bei Brüssel, Königreich Belgien, geboren.

Ich besuchte zunächst die städtische Mittelschule zu Brüssel, die ich im Sommer 1894 mit dem Abgangsdiplom verliess. Im Herbst desselben Jahres wurde ich in die Unter-Tertia des Realgymnasiums zu Cassel aufgenommen, an welcher Anstalt ich mich Ostern 1900 der Reifeprüfung unterzog. Alsdann besuchte ich während zwei Trimestern eine private Handelslehranstalt zu Leipzig und widmete mich hierauf an den Universitäten Leipzig, Bonn und Halle dem Studium der Naturwissenschaften, speziell der Chemie.

Am 6. März 1903 bestand ich in Bonn das Verbandsexamen und am 23. Mai 1905 in Halle das Examen rigorosum.

Während meines Studiums nahm ich an den Vorlesungen und praktischen Übungen folgender Herren Professoren und Dozenten teil:

in Leipzig:

Beckmann, Ostwald, Siegfried, Wagner, Wiener, Wislicenus (†);

in Bonn:

Anschütz, Binz, Kayser, Laspeyres, Löb, Pauly, Rimbach, Schroeter;

in Halle:

Conrad, Dorn, Riehl, Volhard, Vorländer.

Ihnen allen meinen verbindlichsten Dank.